

Lehrbuch der Chemie für den Unterricht auf Universitäten

Eugen Franz Seraphin Gorup von Besánez, Freiherr von Besanez Eugen Franz Seraphin Gorup, ...

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

IN DREI BÄNDEN.

ERSTER BAND:

ANORGANISCHE CHEMIE.

FÜNFTE,
MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN
BEARBEITETE, VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1873.

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN

UND MIT

EINSCHLUSS DER EXPERIMENTELLEN TECHNIK

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

FÜNFTE VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1873.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Entwickelungsstadien der Wissenschaft, in welchen ein consequent durchgeführtes System zu allgemeiner Geltung gelangt ist, erleichtern selbstverständlich Lehrern wie Lernenden gleichmässig ihre Aufgaben.

In der Chemie liegt gegenwärtig ein solches Stadium *hinter* uns. Das Gebäude, in welchem wir so lange behaglich wohnten, ist baufällig und für den Zuwachs unserer Erkenntniss zu enge geworden, allein noch ist der Neubau, der ihn sicher bergen soll, unfertig und lässt in vieler Beziehung die Bequemlichkeiten des alten wohnlichen Hauses vermissen. Die Chemie befindet sich augenblicklich in einem Uebergangsstadium und das Gepräge eines solchen wird sich naturgemäss nicht nur beim mündlichen Unterrichte, sondern auch bei Lehrbüchern geltend machen müssen, sollen die letzteren ein getreues Spiegelbild des jeweiligen Zustandes der Wissenschaft sein.

Als ich an die Bearbeitung der nun vorliegenden dritten Auflage meines Lehrbuchs der anorganischen Chemie herantrat, musste daher vor Allem reiflich erwogen werden, in wie weit den neueren theoretischen Ansichten darin Rechnung zu tragen sei, denn von einem Ignoriren derselben konnte bei ihrem innigen Zusammenhange mit den neueren mächtigen Fortschritten der organischen Chemie, nicht länger mehr die Rede sein.

Der in den Lehrbüchern beider Zweige der theoretischen Chemie bisher so wenig vermittelte Gegensatz der Systeme ist, wie wohl kaum ernstlich widersprochen wird, keine geringe Verlegenheit für den Lehrer und eine ausserordentliche Schwierigkeit für den Lernenden.

Bei dieser Sachlage konnte es sich daher nur darum handeln, die neueren Theorien, wie dies auch schon versucht wurde, der Be-

handlung des Stoffs ausschliesslich zu Grunde zu legen, oder aber dem Uebergangsstadium, in welchem sich die Doctrin offenbar befindet, gerecht werdend, zwar die neueren chemischen Theorien eingehend zu berücksichtigen, aber auch das ältere System noch zu Worte kommen zu lassen.

Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass für ein Buch mit dem Zwecke des vorliegenden, der erstgenannte Weg nicht der richtige sein würde. Abgesehen von der grossen Schwierigkeit, Anfänger, die erst mit den Grunderscheinungen der Materie bekannt gemacht werden sollen, sofort auch in die Speculationen über die Natur der Materie, in die Philosophie der Chemie, denn dazu sind die neueren Theorien ein Anfang, mit Erfolg einzuführen, sind in denjenigen Doctrinen, für welche die Chemie Hülfswissenschaft ist, in der Medicin, Pharmacie, Technologie u. s. w., diese Theorien vorläufig von keiner, oder nur sehr geringer Anwendbarkeit, sind hier die dualistischen Formeln und die älteren Aequivalentgewichte noch so allgemein im Gebrauche und reichen die letzteren, für die hier gegebenen Anwendungen so völlig aus, dass, von ihnen ganz abzusehen, eine selbstauferlegte Beschränkung der Benutzung des Buches in sich schliessen würde.

Ich habe es daher für das Richtige gehalten, an der Anordnung des Ganzen möglichst wenig zu rütteln und namentlich die Valenz der Elemente, derselben nicht zu Grunde zu legen. Ich bin der Meinung, dass auch Heute noch der Sauerstoff und der Verbrennungsprocess den natürlichen Ausgangspunkt für die elementare Darstellung der Affinitätswirkungen bilden, und was die Scheidung der Elemente in Metalloide und Metalle betrifft, so kann man zugeben, dass sie vom theoretischen Standpunkte schon lange nicht mehr haltbar ist, aber man wird andererseits auch zugestehen müssen, dass vom praktischen Standpunkte die Metalle in eine natürliche Gruppe zusammenzufassen, immer noch für den Unterricht seine unleugbaren Vortheile hat.

Um den neueren Theorien gerecht zu werden, wurden bei den Formeln, den empirischen und dualistischen Aequivalentgewichtsformeln, die atomistisch-molekularen gegenübergestellt. Bei den Formelgleichungen wendete ich dagegen, als nichts Hypothetisches in sich schliessend, die empirischen Aequivalentgewichtsformeln an, da sie meiner Meinung nach die thatsächlichen Vorgänge bei chemischen Umsetzungen, namentlich auch jene bei der Salzbildung sehr übersichtlich hervortreten lassen und mir sehr geeignet scheinen, den Uebergang zur atomistisch-molekularen

Formelschreibweise vorzubereiten. Dass ich die empirischen und dualistischen Aequivalentgewichtsformeln der schwefligen, der Schwefelsäure, der Kohlensäure und anderer zweibasischer Säuren verdoppelte, glaube ich durch die so, in einfacher und consequenter Weise auszudrückende, zweibasische Natur dieser Säuren rechtfertigen zu können. Obgleich ich bereits bei der Darstellung der chemischen Verhältnisse der Metalloide die neueren Theorien bei den volumetrischen Beziehungen einigermaassen berücksichtigte, hielt ich es doch für angemessen, sie eingehend und im Zusammenhange erst in einem Anhange zu den Metalloiden zu entwickeln. In diesem theoretischen Abschnitte bin ich im Wesentlichen den gründlichen Betrachtungen H. Kopp's in seinem Lehrbuche der physikalischen und theoretischen Chemie, und ganz besonders den ebenso klaren wie eleganten Ausführungen A. W. Hofmann's in seiner „Einleitung in die moderne Chemie" gefolgt. Wenn dieser Abschnitt Beifall finden und seinen Zweck erfüllen sollte, so ist mein Verdienst dabei das geringste.

Im Uebrigen war ich redlich bestrebt, die Mängel des Buches zu verbessern, die wichtigen neu ermittelten Thatsachen einzufügen und das Ganze dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft entsprechend zu gestalten. Namentlich hat auch die experimentelle Technik manche Bereicherung erfahren. Ist aber dennoch das Spiegelbild, welches ich zu geben versuche, verzerrter, als es bei den früheren Auflagen erschien, so hoffe ich, wird man, wie die Sachen im Augenblicke liegen, nicht dem Spiegel ausschliesslich die Schuld geben.

Erlangen, im November 1867.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Seit dem Erscheinen der letzten Auflage dieses Lehrbuches fand ich keine Veranlassung, am Plane desselben Wesentliches zu ändern. Bei der nun vorliegenden Neubearbeitung konnte ich mich daher darauf beschränken, wichtigere, neugewonnene Thatsachen an rechter Stelle einzufügen, und vorhandene Mängel nach Kräften zu verbessern.

Der experimentellen Technik, welche in den letzten Jahren mehrfach bereichert wurde, habe ich auch diesmal mit Berücksichtigung fremder und eigener Erfahrung besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Indem die Verlagshandlung ältere mangelhafte Holzstiche durch bessere ersetzte, und den bereits vorhandenen mehrere neue hinzugefügt wurden, hat auch sie das Ihrige beigetragen, um die Bezeichnung dieser Auflage als einer verbesserten zu rechtfertigen.

Erlangen, Ende October 1870.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Die Gesichtspunkte, welche mich bei der Bearbeitung der dritten und vierten Auflage dieses Buches leiteten, haben auch Heute für mich ihre Geltung nicht verloren. Nach wie vor bin ich der Ueberzeugung, dass eine elementare, für aller Vorkenntnisse meist baare Studirende bestimmte Entwickelung der Lehre von den gewichtlichen Gesetzmässigkeiten bei Affinitätswirkungen sich am naturgemässesten auf die älteren, auf rein thatsächlicher Grundlage ruhenden, und von dem Wechsel der Hypothesen unabhängigen Verbindungsgewichte stützt, deren richtige Auffassung nichts weiter wie den Begriff der Verhältnisszahlen voraussetzt. Sie bilden die Brücke für die Anbahnung des Verständnisses der Atomgewichte und der ihnen zu Grunde liegenden physikalisch-chemischen Lehren, die bei dem Studirenden bereits eine gewisse Uebung im physikalischen und chemischen Denken voraussetzen, und ein näheres Eingehen auf einen Theil der Molekularphysik nöthig machen. So wie bei den beiden vorhergehenden Auflagen habe ich daher auch diesmal die Lehren der sogenannten modernen Chemie in einen eigenen, nach den Metalloiden eingeschalteten Abschnitt verwiesen. Der nun herrschenden Richtung habe ich jedoch dadurch Rechnung getragen, dass ich nicht nur wie dieses bereits bei der dritten und vierten Auflage geschah, den Verbindungsgewichtsformeln überall die atomistisch-molekularen gegenüberstellte, sondern auch sämmtliche Formelgleichungen nach der älteren und der neueren Form gab. Die Geschichte der Wissenschaften lehrt uns, dass einmal zu allgemeinerer Geltung gelangte Anschauungen sich in ihrem Streben nach Alleinherrschaft nicht aufhalten lassen. Es ist daher kaum daran zu zweifeln, dass die älteren Verbindungsgewichte in nicht zu ferner Zeit auch aus der praktischen Chemie völlig verdrängt sein werden. Gegenwärtig aber ist die Zahl derjenigen Chemiker, welche die Berechtigung der neueren

Theorien vollkommen zugeben und sie namentlich auch für die organische Chemie unbedingt gelten lassen, gleichwohl aber der Meinung sind, dass für die analytische und die praktische Chemie die älteren Verbindungsgewichte nicht nur völlig ausreichen, sondern sogar den Vorzug der leichteren Handhabung bei den Rechnungen besitzen, eine immer noch ansehnliche. Auch von diesem Standpunkte schien es mir angemessen, mit der älteren Entwickelung der Wissenschaft, auf deren Schultern ja auch die neuere steht, nicht ganz zu brechen.

Im Uebrigen war ich nach Kräften bestrebt, das Buch dem augenblicklichen Zustande der Wissenschaft entsprechend zu gestalten. Die Verbindungs- und Atomgewichte wurden sorgfältig durchgesehen und berichtigt, und alle wichtigeren neuen Thatsachen an passender Stelle eingefügt. Der experimentellen Technik wurde wieder besondere Berücksichtigung zu Theil. Ich schwankte, ob ich ihr nicht die eleganten volumetrischen Versuche, welche wir A. W. Hofmann verdanken, einverleiben solle; schliesslich gab aber die Erwägung, dass die treffliche „Einleitung in die moderne Chemie von A. W. Hofmann, 5. Aufl., 1871", in welcher diese Versuche auf das Eingehendste beschrieben sind, sich wohl in den Händen der meisten Chemiker befindet, jedenfalls aber befinden sollte, den Ausschlag im negativen Sinne.

Erlangen, im August 1873.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erster Theil.

Metalloide.

Zweiter Theil.

Metalle.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

II. Metalle der alkalischen Erden.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

B. Schwere Metalle.

I. Unedle Metalle.

II. Edle Metalle.

Einleitung.

Alles, was sich unseren Sinnen als raumerfüllend darstellt, nennen wir **Stoff** oder **Materie**. Stoff oder Materie.

Materien von begrenzter Ausdehnung pflegen wir **Körper** zu nennen. Körper.

Unter **Natur** verstehen wir den Inbegriff alles sinnlich Wahrnehmbaren im Bereiche unseres Planeten.

Die **Naturwissenschaften** umfassen die Lehre von den Naturobjecten nach allen ihren Beziehungen. Naturwissenschaften.

Ihr Zweck ist stets der Nachweis des inneren causalen Zusammenhanges dieser Beziehungen; die Ermittelung der Gesetze, nach welchen alle Erscheinungen und Veränderungen der Körperwelt erfolgen: der **Naturgesetze**. Naturgesetze.

Die Beschreibung und Kennzeichnung der Naturobjecte ist nur Mittel zum Zweck.

Indem man versucht, alle Erscheinungen und Veränderungen der Materie auf einen sogenannten letzten Grund zurückzuführen, gelangt man zur Annahme bestimmter Kräfte: der **Naturkräfte**, welche alle diese Erscheinungen und Veränderungen bewirken sollen. Diese Naturkräfte aber, unabhängig von der Materie gedacht, sind Abstractionen, durch welche wir keine andere Einsicht in das Wesen dieser Vorgänge erhalten, als diejenige ist, welche uns das Studium der Vorgänge selbst darbietet.

Der Ausdruck Naturkraft ist nur ein Ausdruck für gewisse Grundeigenschaften der Materie.

Alle Materien stehen zu einander in bestimmten Wechselbeziehungen und es ist eine Thatsache von allgemeinster Tragweite, dass überall da, wo Materien mit einander in unmittelbare oder mittelbare Berührung treten, gewisse Wirkungen hervorgerufen werden. Verschiedenheit der Erscheinungen bei der Berührung und gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper.

Wenn wir diese Wirkungen näher ins Auge fassen, so finden wir, dass die Materien durch ihre gegenseitige Berührung **vorübergehend** oder **bleibend** Eigenschaften erlangen, die sie vor ihrer wechselseitigen Einwirkung nicht besassen. Wir finden, dass das einemal der Körper eine

Reihe von Eigenschaften auf kürzere oder längere Zeit erlangt, die er vorher allerdings nicht besass; dass er aber alle übrigen Eigenschaften beibehält und in seinem eigentlichen Wesen nicht verändert erscheint, so dass, wenn wir von diesen neuen Eigenschaften absehen, es nicht möglich ist, eine Veränderung seines Wesens durch irgend eines der uns zu Gebote stehenden Mittel zu entdecken. — Ein anderesmal erfährt der Körper, in Folge der Einwirkung eines anderen, eine tiefgreifende Veränderung, in Folge deren er nicht etwa nur vorübergehend andere Eigenschaften bei im Wesentlichen unveränderter Beschaffenheit annimmt, sondern vielmehr bleibend ein in allen seinen Eigenschaften völlig verwandelter, anderer geworden ist.

Wenn man eine Glas- oder Siegellackstange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Theilchen einer Federfahne, Hollundermarkkügelchen und dergleichen mehr anzuziehen. Die Stange hat aber im Uebrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegellack ist Siegellack geblieben und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äusseren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung zu entdecken. Diese einzige neue Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegellack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden, — leichte Körper anzuziehen, — ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streicht man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie auch immer untersuchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahls nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging.

Wenn wir einen Körper, den wir später unter dem Namen **Kalium** näher kennen lernen werden, ein silberglänzendes, höchst merkwürdiges Metall, mit Wasser in Berührung bringen, so wird es im Momente Jedermann klar, dass hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper: des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das auf Wasser geworfene Kalium entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine **Luftart**, die, wenn man sie aufsammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmählich verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche nicht mehr **reines Wasser** ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiederlauge) und hat unter anderem die Eigenschaft, das Roth gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebensowohl als das Wasser haben, indem sie mit einander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, dass daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmählich mit einer braunrothen grobpulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen oder den Stahl charakteristisch sind. Hat man das Eisen oder den Stahl, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, dass sämmtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, dass der Rost schwerer wiegt, als das Eisen. In der That beruht die Bildung des Rostes darauf, dass das Eisen, indem es zu Rost wird, sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Materien vereinigt und in dieser Vereinigung dann das darstellt, was wir Rost nennen, einen vollkommen und bleibend neuen Körper. Es haben sonach das Eisen oder der Stahl, indem sie zu Rost wurden, eine tiefgreifende Veränderung aller ihrer Eigenschaften erfahren.

Wenn wir Eisen in feinvertheiltem Zustande, wie es bei den Metallarbeitern als sogenannte Eisenfeile abfällt, mit pulverigem Schwefel in einer Reibschale innig mengen, so erhalten wir am Ende ein Pulver, welches weder die äusseren Eigenschaften der Eisenfeile, noch jene des Schwefels zeigt, so dass man auf den ersten Blick glauben könnte, es sei aus dem Eisen und dem Schwefel in Folge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so; denn so wie wir das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Loupe oder dem Mikroskope betrachten, können wir ohne Schwierigkeit die einzelnen Schwefeltheilchen von den Eisentheilchen unterscheiden und erkennen, dass, wenngleich sehr fein vertheilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Wenn wir ferner dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser übergiessen, so sehen wir, dass der leichtere Schwefel sich in dem Wasser vertheilt und allmählich, bei wiederholter Erneuerung des Wassers und Abgiessen desselben, vom Eisen getrennt werden kann, welches als ein schwererer Körper am Grunde des Gefässes liegen bleibt.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Eisen und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Eisen und kein Schwefel als solcher mehr enthalten; es ist durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bei erhöhter Temperatur ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Eisens, noch die des Schwefels, sondern ganz andere, nur ihm eigenthümliche Eigenschaften besitzt.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um die wesentliche Verschiedenheit der Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Materien

auf einander zu erläutern. Diese Verschiedenheit ist eine durchgreifende und bezeichnet die Grenzen desjenigen Zweiges der Naturwissenschaften, den wir Chemie nennen.

Gebiet der Chemie.

In das Gebiet der Chemie fallen nämlich alle jene, bei der Einwirkung der Materien auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Aenderung ihrer Qualität begleitet sind; alle diejenigen Veränderungen desselben, welche auf der durch ihre gegenseitige Einwirkung bedingten Bildung neuer Körper beruhen.

Die Ermittelung der Gesetzmässigkeit und des inneren Zusammenhangs aber der Erscheinungen, welche, bei der gegenseitigen Berührung der Naturkörper auftretend, von keiner materiell nachweisbaren Veränderung derselben begleitet sind, sondern wesentlich darin bestehen, dass die Materien bei unveränderter Natur, auf längere oder kürzere Zeit gewisse Eigenschaften erlangen, die sie vorher nicht besassen, gehört zu den Aufgaben desjenigen Theiles der Naturwissenschaften, welchen wir Physik nennen.

In obigen Zeilen wurde im Allgemeinen die Aufgabe der Chemie angedeutet. In der Einleitung eines Elementarwerkes, welches für Anfänger bestimmt ist, eine genaue wissenschaftliche Definition der Chemie geben zu wollen, würde insofern ein verfehltes Beginnen sein, als das Verständniss derselben bei dem Anfänger Begriffe voraussetzt, welche ihm der Natur der Sache nach noch fehlen. Man kann Niemanden durch eine Definition gewisse sinnliche Wahrnehmungen klar machen, die ihm fremd sind. Insofern nun die Chemie, wie alle Naturwissenschaften, auf sinnlichen Wahrnehmungen gewisser Erscheinungen und ihrer Deutung beruht, befähigt erst die Kenntniss dieser Erscheinungen zum Verständniss der Begriffsbestimmung.

Alphabet der Chemie.

Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, muss vor Allem ihre Elemente, er muss ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er muss ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigenthümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper auf einander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabetes beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Körper auf einander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen giebt, ist ganz gleichgültig, er ist rein conventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein todtes Wort, ganz werthlos für das Verständniss; dem, der sie kennt, ist dieser Name, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Momente vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn

ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Luft, Schwefel, Phosphor sind todte Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt, für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen und zwar soweit es möglich ist, durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorruft und vor Augen führt.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie weiter oben auseinandergesetzt wurde, eine grosse Anzahl durch die wechselseitige Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurtheilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns ihre Eigenschaften vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lehren.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch auf einander ein, und eine Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Cigarre, das Brennen des Oeles in unseren Lampen, des Holzes im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Athmen — es sind Vorgänge, zu deren Verständniss die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Functionen unseres Lebensprocesses, des Lebensprocesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältniss zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge von Gewerben und Fabrikationszweigen, beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben ihrem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere ist Agriculturchemie, physiologische, pharmaceutische, technische, medicinische Chemie u. s. w., insofern sie in ihrer Anwendung auf Agricultur, Physiologie, Technik etc. betrachtet wird, und als Hülfswissenschaft dieser Doctrinen erscheint.

Allgemeine und angewandte Chemie.

Anorganische und organische Chemie.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist eine nur zum Theil, und zunächst nur durch Zweckmässigkeitsgründe gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtet zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche vorkommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere gebildeten, und anderen aus letzteren sich ableitenden Stoffen beschäftigt.

Etymologie des Wortes Chemie.

Die Etymologie des Wortes Chemie ist nicht ganz klar, namentlich ist es nicht entschieden, ob dasselbe griechischen oder arabischen Ursprungs ist. Bei den Arabern und von da an das Mittelalter hindurch führte nämlich unsere Wissenschaft den Namen Alchemie oder Alchymie. Es scheint aber ausgemacht zu sein, dass Name und Sache lange vor dem Einfall der Araber in Egypten bei den Griechen und Egyptiern bekannt waren. Einige leiten die bei den griechischen Schriftstellern vorkommenden Bezeichnungen *Χημία*, *Χημεία*, *Χημευτική* sehr problematisch von *Χύμος*, Saft, Andere von *Χέω*, *Χεύω*: ich schmelze, ab, während A. von Humboldt der Ansicht ist, dass das Wort Chemie von der Benennung abzuleiten sei, welche die Egyptier ihrem Lande gaben. Egypten heisst nämlich Chemi, Cham oder Chami, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen cham schwarz heisst. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von Chemi, oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Egyptens, des Landes, in welchem sie mit besonderem Eifer betrieben wurde. Vielleicht muss auch das deutsche Wort „Schwarzkunst" auf denselben Ursprung zurückgeführt werden.

Allgemeine Eigenschaften der Körper.

Allgemeine Eigenschaften der Körper.

Zu einem klaren Begriff des Wesens und der Natur der Körper gelangt man nur durch das Studium ihrer Eigenschaften. Diese Eigenschaften aber sind entweder allgemeine Eigenschaften der Materie, oder es sind besondere, nur gewissen Körpern eigenthümliche.

Zu den allgemeinen Eigenschaften gehören unter anderen die Raumerfüllung, die Theilbarkeit, die Cohäsion, die Schwere und Wägbarkeit, die Affinität.

Wir wollen diejenigen der erwähnten Eigenschaften, die mit unseren Zwecken in näherer Beziehung stehen, etwas eingehender ins Auge fassen.

Theilbarkeit.

Theilbarkeit.

Ein physikalischer Körper unterscheidet sich von einem mathematischen dadurch, dass bei ersterem der Raum, welchen er einnimmt, mit Materie gefüllt ist. Eine genauere Betrachtung führt aber zu der Ueberzeugung, dass auch bei dem physikalischen Körper der Raum, welchen er einnimmt, keineswegs gleichmässig mit Materie erfüllt ist, sondern dass jeder solcher Körper aus einer gewissen Summe sogenannter Massentheilchen (Moleküle) besteht, die mehr oder weniger innig aneinandergelagert sind, aber immer kleine Zwischenräume zwischen sich lassen. Diese Moleküle werden durch eine Anziehungskraft: die Cohäsion, zusammengehalten, die unter Umständen überwunden werden kann, namentlich auch durch mechanische Kraft (Theilbarkeit).

Alle Körper sind demnach theilbar, das heisst, alle Körper ohne Ausnahme lassen sich in kleinere und immer kleinere Partikelchen ver-

wandeln. Dies geschieht stets durch eine Kraft, welche die den Massentheilchen der Körper eigenthümliche Neigung, sich einander zu nähern: die Cohäsion derselben, überwinden, also stärker sein muss als diese.

Ein näheres physikalisches und chemisches Studium der Körper führt uns zu dem Schlusse, dass die Theilbarkeit der Körper keine unbegrenzte, sondern eine begrenzte sei, obgleich die nachweisbare Theilbarkeit weit über die Grenzen der sinnlichen Wahrnehmung hinausreicht. Ist nun aber die Theilbarkeit eine begrenzte, so muss man sich jeden Körper aus einer Summe von kleinen, auf physikalischem Wege nicht weiter mehr theilbaren Theilchen bestehend denken, welche man dann physikalische Atome (von α privat. und τεμνω) oder Moleküle (von molecula, Diminutivum von moles) nennt.

Aggregatzustand.

Aggregatzustände.

Alle Körper sind entweder fest, tropfbarflüssig oder luftförmig.

Fest ist der Stein, das Holz, das Glas, das Eisen; tropfbarflüssig das Wasser, das Oel, das Quecksilber; luft- oder gasförmig die atmosphärische Luft u. s. f.

Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Die Aggregatzustände der Körper sind relative.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist kein absoluter, d. h. ein fester Körper bleibt nicht unter allen Umständen fest, ein flüssiger flüssig u. s. w., sondern es kann ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen verschiedene Aggregatzustände zeigen; es kann ein Körper das einemal fest, das anderemal flüssig, ein drittesmal gasförmig sein. So das Wasser, welches, gewöhnlich flüssig, im Winter fest, zu Eis wird und welches wir durch Erwärmung in den luftförmigen Aggregatzustand überführen können, und so mehrere andere Körper. Viele Körper kennt man nur in zwei Aggregatzuständen, fest und flüssig, andere nur gasförmig. Der Aggregatzustand der Körper ist also nur ein relativer Begriff, man kennt aber im Allgemeinen die Bedingungen, von denen er abhängig ist.

Sie sind abhängig von der Temperatur und vom Drucke, unter dem sie sich befinden.

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden feste Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein fester Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig: es schmilzt. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, ebenfalls ein fester Körper, ein Metall, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wird gleichfalls flüssig und schmilzt; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze

aussetzen, wie wir dieselbe durch eine kräftige galvanische Säule hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in ein Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird er erwärmt flüssig, und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, durch Kälte werden luftförmige Körper flüssig, flüssige fest. Die Kälte ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Wärme direct entgegengesetzt.

Wenn wir Wasserdampf, d. h. luftförmiges Wasser, stark abkühlen, so wird es wieder flüssig, geht die Abkühlung bis zu einer gewissen Grenze, so wird es fest: es gefriert. In unseren Wohnungen ist immer eine gewisse Menge Wasserdampf. Ist es draussen kalt, so sehen wir dies sogleich an dem sogenannten Anlaufen der Fensterscheiben. Indem sich nämlich die Temperatur derselben durch die Kälte von aussen erniedrigt, machen sie den mit ihnen in Berührung kommenden Wasserdampf flüssig, der sich daher in Tropfen an ihnen ansammelt. Steigt die Kälte, so wird auch an den Fenstern das Wasser fest, die Fenster frieren zu.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. So lange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig, so wie sie aber sinkt, so beginnt das luftförmig gewordene Quecksilber wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Erkältet man das Quecksilber sehr stark, so wird es fest.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein fester Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die lange nicht so hoch ist, wie diejenige, die siedend heisses Wasser zeigt, während die Temperatur, bei der das Blei flüssig wird, sehr bedeutend höher und jene, bei der das Silber schmilzt, wieder um vieles höher ist, als die des schmelzenden Bleies. Wasser und Quecksilber sind beide flüssig, können aber durch Erniedrigung der Temperatur fest werden. Die Temperatur aber, bei der das Quecksilber fest wird, ist viel niedriger als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist, als die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine um vieles niedrigere Temperatur erfordern.

Aus den angeführten Beispielen erhellt zur Genüge, dass die Temperaturen, bei welchen die Körper ihre Aggregatzustände ändern, sehr verschiedene sind. Die Temperatur aber, bei welcher ein und derselbe Körper unter gleichen Bedingungen seinen Aggregatzustand ändert, ist eine constante, sich gleichbleibende, das heisst: wenn ein bestimmter fester Körper durch Wärme flüssig, ein flüssiger luftförmig wird, so geschieht dies stets bei derselben Temperatur; ebenso ist die Temperatur,

bei welcher luftförmige Körper flüssig und flüssige fest werden, eine constante.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper flüssig wird, nennt man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper unter der Erscheinung des Siedens gas- oder luftförmig werden, ihren Siedepunkt; die, bei welcher flüssige Körper fest werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungstemperatur.

Schmelzpunkt, Siedpunkt, Erstarrungspunkt.

Verdichtungstemperatur.

Wenn man Gase, d. h. luftförmige Körper, in den flüssigen oder festen Aggregatzustand überführt, so bezeichnet man dies durch den Ausdruck Verdichtung.

Der Aggregatzustand der flüssigen und gasförmigen Körper ist ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, nnter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir namentlich viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche nnter gewöhnlichem Drucke, d. h. dem Drucke der atmosphärischen Luft, — welcher, wie wir später hören werden, durchschnittlich und annähernd gleich ist dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 28 Pariser Zoll Höhe, — einer gewissen Erwärmung bedürfen, um luftförmig zn werden, im luftverdünnten oder im luftleeren Raume, unter dem Recipienten der Luftpumpe, ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir einen luftförmigen Körper, welchen wir später unter dem Namen schweflige Säure näher kennen lernen werden, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr dreimal so gross ist, wie jener der atmosphärischen Luft, sonach annähernd gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von $28 \times 3 = 84$ Pariser Zoll Höhe, so verwandelt sich das schwefligsaure Gas in eine Flüssigkeit; während wir, um die Kohlensäure, einen anderen luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden müssen, der 36mal so gross ist, wie jener der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus, dass der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. — Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte, bis zu seinem Siedepunkte, erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum, sonach in einen Raum bringen, in welchem auf dem Wasser nicht mehr der Druck der atmosphärischen Luft lastet, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in Wassergas zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, dass der Siedepunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, dass sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe z. B. auf hohen Bergen stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist, als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung. Die Verdichtung der luftförmigen Körper kann,

wie aus dem Obigen erhellt, sowohl durch Abkühlung, d. h. durch Temperaturerniedrigung, als auch durch Druck bewirkt werden. Die sichersten Wirkungen erzielen wir durch die Vereinigung dieser beiden Momente, und in der That widerstehen der gleichzeitigen Einwirkung der starken Erkältung und sehr starken Druckes nur sehr wenige Luftarten. Die meisten derselben gehen dann in den tropfbarflüssigen Zustand über.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck, oder durch beide Momente tropfbarflüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand derselben gewöhnlich nur so lange, als diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben, und macht die Temperaturerniedrigung wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt auch der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird so viel Wärme gebunden, d. h. latent, oder mit anderen Worten eine solche Kälte erzeugt (Verdunstungskälte s. w. u.), dass der noch übrig gebliebene flüssige Antheil des Körpers zuweilen fest wird oder gefriert.

Latente Wärme, Verdunstung, Verdunstungskälte.

Wenn nämlich feste Körper flüssig und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Theil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Uebergange flüssiger Körper in den gasförmigen oder luftförmigen Zustand beobachtet werden kann (Verdunstung), und zuweilen so bedeutend ist, dass keine natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die zuweilen viel grösser ist, als diejenige, welche als Maximum in Polargegenden beobachtet wurde.

Wenn wir Aether, eine Flüssigkeit, von der erst später näher die Rede sein kann, auf die Hand tröpfeln, so verwandelt sich diese Flüssigkeit sehr rasch in Aetherdampf, d. h. sie wird luftförmig; dabei entsteht auf der Hand das Gefühl intensiver Kälte. Wir können durch beschleunigte Verdunstung des Aethers Wasser mit Leichtigkeit in Eis verwandeln. Stellen wir ein mit Aether zur Hälfte gefülltes Kölbchen auf eine etwas Wasser enthaltende Glasschale, die auf einem schlechten Wärmeleiter steht, und beschleunigen wir die Verdunstung des Aethers in der Weise, dass wir mittelst eines Blasebalges durch selben einen raschen und starken Luftstrom treiben, so bereift sich das Kölbchen in wenig Minuten, und sehr bald friert auch das Wasser in der Glasschale an, so dass man das Kölbchen mit der angefrorenen Schale emporheben kann.

Die sogenannte latente, scheinbar verschwundene Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn ein gasförmiger Körper in den flüssigen, oder ein flüssiger in den festen Aggregatzustand übergeht. Sie hat also jedenfalls dazu gedient, den festen Körper flüssig, den flüssigen gasförmig zu machen und in diesem Aggregatzustande zu erhalten; sie hat sich in eine Repulsivkraft: in eine Bewegung umgesetzt, welche dahin strebt, die Moleküle der Körper von einander zu entfernen. Eine nähere Betrachtung dieses interessanten Phänomens gehört in das Gebiet der Physik.

Nicht alle Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen, und wenn wir auch in demselben Maasse, wie es uns gelingen wird, noch höhere Hitzegrade und noch stärkere Druckverhältnisse zu erzielen, noch viele Aggregatzustandsänderungen werden hervorrufen können, so ist es doch zweifelhaft, ob wir jemals im Stande sein werden, alle Körper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten, da es viele giebt, die hohe Temperaturen nicht ertragen, indem sie sich in der Hitze zersetzen, d. h. in ihrer Natur ändern.

Den Uebergang tropfbarflüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung, und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit der Körper.

Feste Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar; feste und tropfbarflüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir flüchtig; solche, die diese Eigenschaft nicht besitzen, nichtflüchtig.

Gase und Dämpfe.

Gase nennen wir im Allgemeinen alle luftförmigen Körper. Gewöhnlich aber bezeichnet man mit dem Namen Gas nur solche Körper, welche schon unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen luftförmig sind, während man erst durch höhere Temperatur luftförmig gewordene Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig oder fest sind, Dampf nennt. In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf u. s. w. und daher rührt auch der Name Verdampfung für die Ueberführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Permanente und coërcible Gase.

Permanente Gase nennt man solche luftförmige Körper, welche bisher noch nicht, weder durch Druck noch durch starke Kälte, zu Flüssigkeiten oder festen Körpern verdichtet werden konnten.

Coërcible Gase dagegen solche, welche durch Druck oder Abkühlung verdichtbar sind, d. h. dadurch in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandelt werden können. In der Physik gebraucht man den Ausdruck Gas nur für die permanenten Gase, und nennt alle coërciblen Gase Dampf.

Auflösung.

Viele feste und luftförmige Körper werden auch tropfbarflüssig, wenn wir gewisse andere flüssige Körper auf sie einwirken lassen. Indem sich der feste oder luftförmige Körper in diesen Flüssigkeiten gleichmässig vertheilt und selbst flüssig wird, verschwindet er für unser Auge. Diesen Vorgang nennt man Auflösung, und feste oder luftförmige Körper, die sich in Berührung mit gewissen Flüssigkeiten auf die erwähnte Art gleichmässig vertheilen, nennt man auflösliche. Abgesehen von der Aenderung seines Aggregatzustandes, und dem dadurch bedingten Verluste seiner durch das Auge wahrnehmbaren Form, erleidet der Körper dadurch keine weitere Veränderung. Wenn wir das Lösungsmittel eines festen nichtflüchtigen Körpers, d. h. die Flüssigkeit, in welcher er gleichmässig vertheilt, aufgelöst ist, durch Erwärmung gasförmig machen, verdunsten, so bleibt der ursprüngliche feste Körper mit allen seinen früheren Eigenschaften zurück. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in ein Glas Wasser

bringen, so verschwindet der Zucker allmählich, er löst sich auf, das Wasser hat aber nun den süssen Geschmack des Zuckers angenommen. Verdunsten wir aber das Wasser, indem wir dasselbe in einer flachen Schale erwärmen, so bleibt nach der Verflüchtigung alles Wassers wieder der ursprüngliche Zucker mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Einfache u. chemische Auflösung.

Eine Auflösung, bei welcher ein fester oder gasförmiger Körper in einer Flüssigkeit selbst flüssig wird, ohne im Uebrigen seine Eigenschaften zu ändern, nennen wir eine einfache Auflösung; wenn dagegen ein fester oder gasförmiger Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit sich auflöst, aber dabei tiefgreifende Veränderungen erleidet, ein anderer Körper wird, so nennt man das chemische Auflösung.

Wenn wir z. B. Silber mit Scheidewasser zusammenbringen, so löst sich das Silber auf; allein es erleidet dabei eine totale Veränderung, in Folge deren, wenn wir das Lösungsmittel, das Scheidewasser, entfernen, nicht mehr das ursprüngliche unveränderte Silber, sondern ein ganz neuer, wesentlich verschiedener Körper zurückbleibt: der Silbersalpeter oder sogenannte Höllenstein.

Kältemischungen.

Bei der einfachen Auflösung der Körper wird ebenfalls Wärme latent, oder mit anderen Worten Kälte erzeugt, die manchmal so bedeutend ist, dass wir dadurch die Temperatur um viele Grade unter den Gefrierpunkt des Wassers herabdrücken können. Es beruhen hierauf die sogenannten Kältemischungen, mittelst deren man z. B. Wasser im Hochsommer leicht zum Gefrieren bringen kann.

Auf der Anwendung der Gesetze, von welchen der Aggregatzustand der Körper abhängig ist, beruhen das Sieden, Verdampfen, die Destillation, die Sublimation und das Trocknen.

Sieden und Verdampfen.

Unter Sieden oder Kochen versteht man gewöhnlich die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zunächst durch Erhitzen derselben, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefässe enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die dem Boden des Gefässes anliegenden Flüssigkeitstheilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitstheilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigenthümliche singende Geräusch. Das Sieden einer Flüssigkeit findet aber immer erst dann statt, wenn die Dämpfe derselben eine Expansivkraft erreicht haben, die dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke (Atmosphärendruck) das Gleichgewicht hält. Man kann daher eine Flüssigkeit auch durch Verminderung des auf ihr lastenden Druckes zum Sieden bringen.

Unter Verdampfen oder Verdunsten verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelst deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem festen, darin aufgelösten, nichtflüchtigen Körper, oder aber von einer nicht, oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen festen Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destilliren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heissen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Theilen. 1) aus einem Gefässe, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird; 2) aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird, und 3) aus einem Gefässe, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird. Destillation.

Sublimation ist die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampf, und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen festen Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen festen Körper von einem nichtflüchtigen trennen wollen. Der käufliche Indigo z. B. ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimiren, so erhält man im Sublimat den reinen Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben. Sublimation.

Wenn festen Körpern Flüssigkeiten in variabler Menge mechanisch anhängen, so nennen wir sie feucht. Die Feuchtigkeit der festen Körper beruht in den bei Weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte derselben. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit, welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte nichtflüchtige, oder bei der Temperatur des kochenden Wassers nichtflüchtige Körper in einen Raum bringen, der die Temperatur des kochenden Wassers hat, so geht ihr Wassergehalt als Wasserdampf fort und sie werden trocken. Diese Operation ist das Trocknen. Trocknen.

Cohäsion.

Den Raum, welchen die Körper einnehmen, nennen wir ihr Volumen. Alle festen Körper haben eine selbständige Gestalt, die flüssigen Körper haben keine selbständige Gestalt; ihre Gestalt ist abhängig von der Form des Gefässes, in dem sie sich befinden; die gasförmigen Körper haben ebenfalls keine selbständige Gestalt, sie haben aber auch kein bestimmtes Volumen, d. h. ihr Volumen ist nur abhängig von dem Drucke, der auf ihnen lastet. Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser Grösse anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so gross ist, Volumen.

so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die grössere Flasche mit Wasser füllen und nun versuchen, all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten ebenso wie feste Körper haben bis zu einem gewissen Grade ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Grösse erfüllt, in eine doppelt so grosse Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Capacität der Flasche beträgt, und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können daher auch ein Gas, welches eine grosse Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei Weitem kleinere übertragen.

Cohäsion.

Diese Erscheinungen sind abhängig von der **Cohäsion**. Wir verstehen unter Cohäsion die wechselseitige Anziehung der kleinsten Körpertheilchen oder Moleküle. Diese Anziehung ist eine stärkere bei den festen Körpern, als bei den tropfbarflüssigen, sie ist gleich 0 bei den gasförmigen, bei welchen der Gegensatz der Cohäsion: die Expansion, das Bestreben der Theilchen, sich von einander zu entfernen, überwiegt.

Die Kraft, mit welcher sich die Moleküle eines Körpers anziehen, ist eine verschiedene bei den festen und bei den tropfbarflüssigen Körpern; sie ist aber auch verschieden bei den verschiedenen festen Körpern. Sie ist hier messbar durch den Widerstand, welchen ein fester Körper den Versuchen, seine Cohäsion aufzuheben, entgegensetzt.

Cohäsion und Aggregatzustand stehen in inniger Wechselbeziehung, insofern letzterer von ersterer abhängig ist. Die Cohäsion ist ferner ebenso wie der Aggregatzustand abhängig von der Temperatur.

Ausdehnung der Körper.

Es ist ein allgemeines Naturgesetz, dass durch die Erwärmung die Cohäsion der Körper vermindert wird. Durch Erwärmung entfernen sich nämlich die Moleküle der Körper von einander, und letztere vergrössern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. **Ausdehnung der Körper** ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel, ob sie fest, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

Zusammenziehung derselben.

Temperaturerniedrigung dagegen vermehrt die Cohäsion der Körper, d. h. sie nähert ihre kleinsten Theilchen oder Moleküle einander, **sie vermindert daher ihr Volumen**. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig ob sie fest, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme erfolgt in einem bestimmten Raumverhältnisse zu den Temperaturgraden.

Feste Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus, als flüssige, gasförmige aber viel beträchtlicher, als letztere.

Die Ausdehnung ferner, welche feste und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen festen und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen gleich stark ausdehnen. Wenn man z. B. eine Stange Blei

von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je 351 Maasstheile, Zolle, Linien etc., um 1 Maasstheil länger; wird eine Goldstange ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Maasstheile um 1 Maasstheil länger. Man sieht aus diesem Beispiele auch, dass die Ausdehnung der festen Körper im Ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus, als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maasse Weingeist zu 10 Maassen, 22,7 Maasse Wasser zu 23,7 Maassen, und 55,5 Maasse Quecksilber werden zu 56,5 Maassen. Weingeist dehnt sich also 6mal stärker aus, als Quecksilber. Alle gasförmigen Körper dagegen, ohne Unterschied ihrer Natur, dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig aus, und wenn wir 1 Maasstheil Gas von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Maasstheil zu 1,3665 Maasstheilen. Der Ausdehnungscoëfficient für alle Gase ist daher gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003665. Feste ebensowohl als flüssige Körper dehnen sich ausserdem auch insofern nicht gleichmässig aus, als ein und derselbe Körper sich in höheren Temperaturen stärker ausdehnt, als in niederen, während Gase sich auch in höheren Temperaturen nahezu gleich ausdehnen, wie in niederen.

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens, so die Verstimmung der Saiteninstrumente bei Temperaturwechsel; das Vorgehen der Uhren, welche metallene Pendel haben, im Winter und ihr Nachgehen im Sommer; das Springen der Glas- und Porzellangefässe, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heisses Wasser oder heisse Flüssigkeiten überhaupt hineingiesst, und andere Thatsachen mehr. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und der Zusammenziehung derselben durch die Kälte beruhen endlich unsere Wärmemesser überhaupt, und namentlich das Thermometer.

Das Thermometer.

Die Wärme erkennen wir aus ihren Wirkungen, welche zahlreich sind. Mit dem Namen Temperatur aber bezeichnen wir das Maass der Wärme, den Grad, die Intensität derselben. Um das Maass der uns umgebenden Wärme zu ermitteln, können wir bis zu einem gewissen Grade unser Gefühl anwenden, d. h. die von unserem gesunden Organismus percipirte Wirkung der Wärme. Unser Gefühl sagt uns auf ganz untrügliche Weise, dass es im Allgemeinen im Sommer wärmer ist, als im Winter, dass es an manchen Sommertagen ganz besonders heiss, an manchen Wintertagen ganz besonders kalt ist; allein geringe Unterschiede in der Temperatur können wir durch das Gefühl nicht mehr ermitteln. Dazu bedienen wir uns seit mehr als zwei Jahrhunderten eines Instrumentes, welches durch die Ausdehnung eines Körpers durch die Wärme, in einem bestimmten Raumverhältnisse zum Maasse der Wärme stehend, die Veränderungen der Temperatur anzeigt. Dieses Instrument ist das

Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur misst, ist das Quecksilber.

Ausser den Quecksilberthermometern hat man für bestimmte Zwecke noch Weingeist- und Luftthermometer construirt.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil feste Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wärmeerhöhung so sehr ausdehnen, dass sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb weiterer Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist.

Das Quecksilberthermometer besteht im Wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende zu einer Kugel ausgeblasen, und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Das Quecksilber füllt die Kugel und einen Theil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man das Quecksilber, in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung desselben, in der Röhre in die Höhe steigen. Um sonach eine Zunahme der Wärme oder aber eine Abnahme derselben, bei welcher das Quecksilber in der Röhre natürlich fällt, zu constatiren, würde ein derartiger Apparat genügen. Um aber zugleich dafür und namentlich für das Maass der Wärme einen bestimmten, gemeinverständlichen Ausdruck zu gewinnen, ist es nöthig, dem Instrumente eine Gradeintheilung, eine sogenannte Scala zu geben.

Dies geschieht dadurch, dass man zuerst zwei fixe Punkte ermittelt, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt und bei einer gewissen Abkühlung fällt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und bemerkt sich den Punkt, bis zu welchem nun das Quecksilber in der Röhre fällt. Er ist, man mag den Versuch unter gleichen Bedingungen anstellen, so oft man will, stets derselbe. Man macht an dieser Stelle einen feinen Theilstrich, um ihn ein- für allemal zu fixiren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des Instrumentes in kochendes Wasser. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleichbleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will. Man markirt ihn und nennt ihn Siedepunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden fixen Punkten nennt man Fundamentalabstand und versieht ihn mit einer gewissen Anzahl gleich grosser, d. h. gleich weit von einander abstehender Theilstriche oder Grade. Die Anzahl und sonach auch der Abstand dieser Theilstriche ist aber eine conventionell willkürliche, und bei den üblichen Thermometern verschiedene.

Arten desselben. Réaumur.

Die üblichen Quecksilberthermometer sind das Réaumur'sche, Celsius'sche und Fahrenheit'sche. Bei dem Réaumur'schen Thermo-

meter, welches in Deutschland das gewöhnliche ist, ist der Eispunkt mit 0 bezeichnet und der Fundamentalabstand, d. h. der Zwischenraum zwischen dem Eispunkt und dem Siedepunkt, in 80 gleich grosse Theile oder Grade eingetheilt, so dass der Siedepunkt, also der Punkt, bis zu welchem das Quecksilber in der Röhre steigt, wenn man die Kugel des Instrumentes in kochendes Wasser taucht, mit 80 bezeichnet ist.

Das Celsius'sche Thermometer, das bei wissenschaftlichen Untersuchungen fast ausschliesslich angewandte und in Frankreich auch im gewöhnlichen Leben allgemein angenommene, hat den Eispunkt ebenfalls mit 0 bezeichnet; der Fundamentalabstand aber ist in 100 gleich grosse Theile oder Grade eingetheilt, so dass der Siedepunkt die Zahl 100 hat. Es sind sonach die Celsius'schen Thermometergrade, da hier derselbe Raum, der bei Réaumur in 80 Theile eingetheilt ist, in 100 Theile getheilt wird, kleiner, wie die Réaumur'schen. Celsius.

Indem die Theilstriche genau nach derselben Abstandsgrösse über den Siedepunkt, und unter den Gefrierpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeintheilung für die höheren und niedereren Temperaturen, als die des kochenden Wassers und schmelzenden Eises sind. Bei den Instrumenten von Réaumur und Celsius werden alle Grade über 0 mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Eine andere Eintheilung hat das Fahrenheit'sche Thermometer, welches in England und Amerika gebräuchlich ist. Der Eispunkt ist hier nicht mit 0, sondern mit + 32 bezeichnet, der Siedepunkt aber mit 212, so dass der Fundamentalabstand in 180 gleiche Theile eingetheilt ist. Es sind sonach die Fahrenheit'schen Grade die kleinsten. Die Theilung wird in gleichem Verhältnisse oberhalb des Siede- und unterhalb des Gefrier- oder Eispunktes fortgesetzt, und es kommt an den Fahrenheit'schen Instrumenten der 0-Punkt 32 Grade unter den Eispunkt oder den 0-Punkt der anderen Instrumente zu liegen. Fahrenheit.

Um sonach für die Temperatur einen gemeinverständlichen Ausdruck zu gewinnen, ist es nöthig, zu wissen, auf welches Instrument sich die Angaben beziehen, und welches das Eintheilungsprincip dieses Instrumentes ist. Dabei darf man ferner nicht vergessen, dass es nicht die Wärme selbst ist, welche man durch das Thermometer ermittelt, sondern nur das Maass derselben, und zwar durch die Wirkung auf das Volumen eines Körpers. Wenn ich sonach sage, wir haben heute 27 Grad Wärme, so hat dies nur dann einen Sinn, wenn ich weiss, dass damit ein bestimmter Punkt an der Thermometerröhre gemeint ist, bis zu welchem das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt, und wenn ich ferner weiss, auf welches Instrument sich diese Angabe bezieht. Wenn ich dann die Wirkung einer solchen Temperatur auf meinen Organismus wiederholt beobachtet habe, so kann ich mir mit dem Ausdrucke „27 Wärme-

grade" auch eine Vorstellung von sonstigen Wirkungen einer solchen Temperatur machen.

Da die Gradeintheilung bei den verschiedenen Instrumenten eine verschiedene ist, so ist es bei Thermometerangaben nöthig, ein Zeichen beizufügen, welches das Instrument, auf welches sich die Angaben beziehen, angiebt. Man bezeichnet die Réaumur'schen Grade mit R., die Celsius'schen mit C., die Fahrenheit'schen mit F. und die Grade selbst mit ^{0}, welches man oben an die betreffende Zahl und rechts von derselben setzt. Z. B. 21^0 R., 63^0 C., 79^0 F. u. s. w.

Die gleiche Wärme wird bei den verschiedenen Instrumenten natürlich durch sehr verschiedene Zahlen angegeben. Nachstehende Tabelle macht dies anschaulich. Es sind:

Vergleichende Tabellen.

Réaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Réaumur.	Celsius.	Fahrenheit.
0	0	+ 32	+ 40	+ 50	+ 122
+ 1	+ 1,25	34,25	45	56,25	133,25
5	6,25	43,25	50	62,5	144,5
10	12,5	54,5	55	68,75	155,75
15	18,75	65,75	60	75	167
20	25	77	65	81,25	178,25
25	31,25	88,25	70	87,5	189,5
30	37,5	99,5	75	93,75	200,75
35	43,75	100,75	80	100	212

Es sind ferner:

Celsius.	Réaumur.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumur.	Fahrenheit.
— 20	— 16	— 4	+ 50	+ 40	+ 122
— 10	— 8	+ 14	60	48	140
0	0	+ 32	70	56	158
+ 10	+ 8	50	80	64	176
20	16	68	90	72	194
30	24	86	100	80	212
40	32	104			

Will man übrigens Réaumur'sche Grade in Celsius'sche verwandeln, so multiplicirt man die Zahl der Réaumur'schen Grade mit 5, und dividirt in das Product mit 4. Der Quotient giebt die Celsius-Grade an. Formeln zur Reduction der Grade.

Will man umgekehrt Celsius-Grade in Réaumur'sche verwandeln, so multiplicirt man die Anzahl der Celsius-Grade mit 4, und theilt das Product durch 5. Der Quotient giebt die Réaumur-Grade.

Zur Verwandlung der Fahrenheit'schen Grade in Celsius'sche zieht man von der gegebenen Gradzahl 32 ab und multiplicirt den Rest mit $^5/_9$. Verwandelt man umgekehrt Celsius'sche in Fahrenheit'sche, so multiplicirt man mit $^9/_5$, und addirt zum Product 32. Es sind sonach je 9 Fahrenheit'sche Grade = 5 Celsius- oder 4 Réaumur-Graden.

Bei sehr genauen Thermometern sind auf der Scale nicht allein die ganzen Grade, sondern auch Bruchtheile derselben angegeben. So ist bei genauen Celsius'schen Instrumenten jeder Grad in zehn Theile eingetheilt.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf ungefähr — 39° C., so gefriert das Quecksilber in der Röhre, und steigt sie auf + 320° C., so verdampft es und fängt ungefähr bei + 360° C. an zu sieden.

Um Temperaturen zu messen, welche unter — 39° C. liegen, bedienen wir uns der Weingeistthermometer, da Weingeist eine Flüssigkeit ist, welche durch die grösste Kälte, die wir erzeugen können, noch nicht zum Gefrieren gebracht wurde. Ihre nähere Beschreibung mag in physikalischen Lehrbüchern nachgesehen werden. Zur Bestimmung höherer Wärmegrade, wie + 320° C., besitzen wir keine zuverlässigen und genauen Instrumente. Die sogenannten Pyrometer, welche dazu dienen sollen, beruhen auf der Ausdehnung, welche gewisse feste Körper durch die Hitze erleiden, oder auch wohl auf dem Schwinden des Thones in der Hitze. Die bekannteren darunter sind das Musschenbroeck'sche und Wedgewood'sche Pyrometer. Ihre Beschreibung gehört in die Physik. Weingeistthermometer und Pyrometer.

Auch Luftthermometer mit metallener Kugel und Röhre hat man zur Bestimmung sehr hoher Temperaturen benutzt.

Endlich muss noch erwähnt werden, dass bei allen Temperaturbestimmungen, bei denen eine möglichst grosse Genauigkeit erfordert wird, die Veränderung berücksichtigt werden muss, welche durch die Ausdehnung des Glases des Thermometers in dem Quecksilberstande bewirkt wird, ein Umstand, der namentlich bei höheren Temperaturen ins Gewicht fällt.

Schwere und Wägbarkeit.

Alle Körper sind schwer, d. h. sie haben das Bestreben, sich der Erde zu nähern, sie werden von der Erde angezogen. Die Anziehung, Schwere.

welche die Erde auf die Körper ausübt, oder die Schwere der letzteren ist es, was sie fallen macht.

Ruht ein Körper auf einer Unterlage, so kann er nicht fallen; er übt aber dann in Folge seines Bestrebens, zu fallen, einen Druck auf seine Unterlage aus. Die Grösse oder den Betrag dieses Druckes nennen wir sein Gewicht.

Gewicht.

Wägbarkeit.

Der Ausdruck: alle Körper sind wägbar, fällt in seiner Bedeutung mit dem Ausdrucke: alle Körper sind schwer, zusammen.

Im gewöhnlichen Leben versteht man häufig unter schwer sein, viel Gewicht haben. Wir sagen, ein Körper sei schwer, wenn er einen sehr starken Druck auf seine Unterlage, z. B. auf unsere Hand, auf der er liegt, ausübt. Wir sagen ferner, ein Körper sei schwerer als andere, wenn er einen stärkeren Druck auf unsere Hand, auf unseren Rücken, auf dem er liegt, ausübt.

Das Gewicht der Körper ist ihrer Masse proportional.

Das Gewicht eines Körpers ist stets seiner Masse proportional. Masse aber ist das Product aus Volumen und Dichtigkeit. Das heisst, je grösser der Raum ist, welchen ein Körper einnimmt und je dichter er ist, d. h. je grösser die Anzahl der Massentheilchen oder Moleküle in einem bestimmten Volumen derselben, desto grösser ist sein Gewicht, desto grösser ist der Druck, welchen er auf seine Unterlage ausübt. Wenn ein Stück Gold von gewisser Grösse ein gewisses Gewicht besitzt, so wird ein noch einmal so grosses Stück Gold das Doppelte dieses Gewichts zeigen, und die Hälfte eines Zuckerhutes wird halb so viel wiegen, wie der ganze. Nicht aber wird ein Stück Zucker, welches noch einmal so gross ist wie das Stück Gold, noch einmal so viel wiegen, denn der Zucker hat eine viel geringere Dichtigkeit, seine Masse, d. h. das Product aus Volumen und Dichtigkeit, ist eine kleinere.

Die Wage.

Zur genauen Bestimmung des Druckes, welchen die Körper auf ihre Unterlage ausüben, oder ihres Gewichtes, dient die Wage. Die Theorie der Wage beruht auf dem physikalischen Gesetz vom Gleichgewicht der Kräfte, welches in der Physik seine Erörterung findet. Mittelst der Wage bestimmen wir das Gewicht der Körper, indem wir ermitteln, wie viel Masse eines Körpers nöthig ist, um dem Drucke, welchen ein anderer Körper auf seine Unterlage ausübt, das Gleichgewicht zu halten. Wenn ich auf die eine Wagschale der Wage ein Stück Zucker bringe und auf die andere einen goldenen Fingerring und überdies einen eisernen Schlüssel und ein Taschenmesser, und nun die Wage im Gleichgewichte steht, so habe ich ermittelt, dass, um dem Drucke, welchen das Stück Zucker auf seine Unterlage: die eine Wagschale, ausübt, das Gleichgewicht zu halten, mein goldener Fingerring, ein Schlüssel von bestimmter Grösse und mein Taschenmesser nöthig sind. Das Gewicht eines Stückes Zucker von bestimmter Grösse beträgt also so viel, wie das des Ringes, Schlüssels und Messers zusammengenommen. Hierdurch erhalte ich aber keine für Andere verständliche Resultate, denn derjenige, der meinen Ring u. s. w. nicht kennt, kann sich von dem Gewichte und der Masse dieser Dinge

und sonach auch von dem Gewichte und der Masse des Stückes Zucker keinen Begriff machen. Um gemeinverständliche Resultate zu gewinnen, muss man bei der Gewichtsbestimmung der Körper auf dem Wege allgemeiner Uebereinkunft gewisse Masseneinheiten festsetzen, welche man ein- für allemal anwendet, um die Störung des Gleichgewichts der Wage wieder aufzuheben, welche durch den zu wiegenden Körper hervorgerufen wird. Diese auf conventionellem Wege angenommenen Masseneinheiten sind die Gewichte. Wenn wir daher sagen, ein Körper von bestimmter Masse, z. B. ein Stück Zucker, wiegt 2 Pfund und 6 Loth, so heisst das, er übt denselben Druck aus, wie zwei von den Masseneinheiten oder Gewichtseinheiten, welche man Pfunde nennt, und sechs von den Gewichtseinheiten, welche man Lothe nennt. Wäre die ganze civilisirte Welt über vollkommen gleiche Gewichtseinheiten übereingekommen, wäre z. B. die Gewichtseinheit, welche man Pfund nennt, überall angenommen und gleich, so wäre der Ausdruck Pfund, Loth u. s. w. allgemein verständlich. Dies ist aber leider nicht der Fall. Nicht nur ist die Benennung und die Masse der Gewichtseinheiten in verschiedenen Ländern eine verschiedene, sondern auch Gewichtseinheiten von gleicher Benennung haben in den verschiedenen Ländern einen verschiedenen Werth, das heisst: eine verschiedene Masse. Um sonach die Gewichtsangaben zu verstehen, muss man die Gewichtseinheiten kennen, worauf sie sich beziehen und man muss das Verhältniss kennen, in welchem diese Gewichtseinheiten zu den landesüblichen Gewichten stehen. Bei der Mannigfaltigkeit der verschiedenen Gewichtseinheiten aber war die Umwandlung, die Reduction derselben auf das landesübliche und daher dem Einzelnen verständliche Gewicht, eine sehr mühselige, zeitraubende Sache. Dazu kommt noch, dass die gewöhnlichen Gewichtseinheiten empirische, d. h. ganz willkürlich angenommene waren. Es wurde ein Normalgewicht gemacht, und nach diesem wurden alle in Gebrauch kommenden normirt. Ging ein solches Normalgewicht verloren, so war nicht immer auszumitteln, wie schwer es ursprünglich war.

Gewichte.

Das Bewusstsein dieser Calamitäten, die namentlich für diejenigen Naturwissenschaften, in welchen Gewichtsbestimmungen eine wichtige Rolle spielen, wie für Physik und Chemie, von grosser Bedeutung sind, führte zu Ende des vorigen Jahrhunderts in Frankreich zur Aufstellung eines rationellen Gewichtes, welches nicht nur in diesem Lande längst, sondern auch in Deutschland nun das allgemein übliche und allein gesetzliche ist, und zugleich auch das in allen Naturwissenschaften ausschliesslich angenommene und den Naturforschern der ganzen Welt verständliche darstellt. Dieses Gewicht heisst Grammgewicht und seine Einheit ist das Gramm (französisch le gramme, von γράμμα, Name eines kleinen in Griechenland üblichen Gewichts). Das Grammgewicht ist von dem Längenmaasse abgeleitet und dieses von einer unveränderlichen Länge, welche der Gestalt der Erde entnommen ist.

Grammgewicht.

Das Grammgewicht ist vom Längenmaasse und dieses von der Gestalt der Erde abgeleitet.

Um ein unveränderliches Längenmaass zu erhalten, wurde der Na-

tur selbst eine Grösse entlehnt, nämlich die Länge eines Erdmeridians, welcher bekanntlich der Umfang eines grössten Kreises der Erdkugel ist, welcher durch die beiden Pole geht. Durch eine Reihe mit grösster Sorgfalt von bewährten Physikern und Astronomen ausgeführter Gradmessungen und Bestimmungen wurde die Länge eines Meridianbogens von Dünkirchen bis zur Insel Formentera gemessen und hieraus die Länge des Erdquadranten, d. h. des vierten Theils des Erdmeridians, berechnet. Diese Länge theilte man zur Schaffung des Längenmaasses in zehn Millionen gleiche Theile, und nahm den so gewonnenen zehnmillionsten Theil des Erdquadranten, oder, was dasselbe ist, den vierzigmillionsten Theil des Erdmeridians als Einheit des Längenmaasses an. Diese Maasseinheit heisst der Meter (von μέτρον, Maass). Jeder Meter wird nach dem Decimalsystem in 10 Decimeter, in 100 Centimeter und in 1000 Millimeter eingetheilt. 10 Meter heissen ferner 1 Dekameter, 100 Meter 1 Hektometer, 1000 Meter 1 Kilometer und 10,000 Meter 1 Myriameter.

Metermaass.

Es sind sonach:

Myriameter		Kilometer		Hektometer		Dekameter		Meter
1	=	10	=	100	=	1000	=	10000
		1	=	10	=	100	=	1000
				1	=	10	=	100
						1	=	10

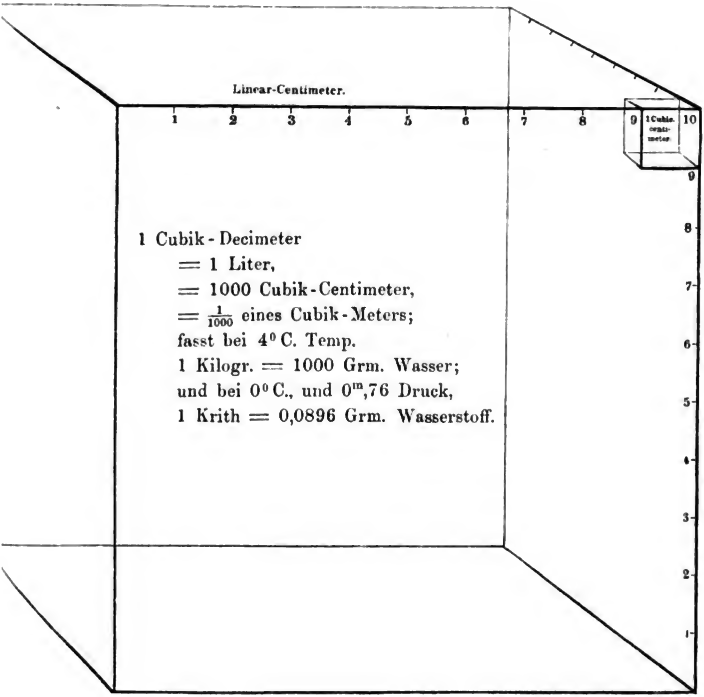
Meter		Decimeter		Centimeter		Millimeter
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Von dem Längenmaasse, dem Meter, ist sodann das Flächen- und Körpermaass abgeleitet. Die Einheit des Flächenmaasses ist das Ar (von area) = 1 Quadrat-Dekameter und die Einheit des Körpermaasses ist der Stere (von στερεός, fest) = 1 Kubikmeter. Die Einheit des Hohlmaasses, besonders für Flüssigkeiten, ist der Liter (von λίτρα, ein griechisches Maass) = 1000 Kubikcentimeter (oder ein Kubikdecimeter).

Die Einheit des Flüssigkeitsmaasses ist der Liter.

In Fig. 1 ist in perspectivischer Zeichnung und in natürlicher Grösse, die Vorderansicht des Kubikdecimeters oder Liters gegeben.

Fig. 1.



An der rechten oberen Ecke ist der Raum eines Kubikdecimeters ebenfalls in natürlicher Grösse und perspectivisch markirt.

Von dem Körpermaasse nun ist die Einheit des Gewichtes abgeleitet. Diese Einheit ist das Gewicht eines Kubikcentimeters reinen Wassers bei einer Temperatur von + 4° C. und führt den Namen Gramm. Die weitere Eintheilung ist, wie bei dem Maasse, eine dem Decimalsystem entsprechende. 10 Gramm heissen 1 Dekagramm, 100 Gramm sind = 1 Hektogramm, 1000 Gramm = 1 Kilogramm, 10,000 Gramm = 1 Myriagramm. $^1/_{10}$ Gramm ist ferner = 1 Deci- 1 Gramm ist das Gewicht eines Cc. Wasser bei + 4° C.

gramm, $^1/_{100}$ Gramm = 1 Centigramm, $^1/_{1000}$ Gramm = 1 Milligramm.

Es sind sonach:

Myriagramm		Kilogramm		Hektogramm		Dekagramm		Gramm
1	=	10	=	100	=	1000	=	10000
		1	=	10	=	100	=	1000
				1	=	10	=	100
						1	=	10

Gramm		Decigramm		Centigramm		Milligramm
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Vorzüge des französischen Gewichtssystems.

Die Hauptvorzüge dieses Gewichtssystems sind folgende: Es ist ein rationelles Gewicht, da es nicht willkürlich angenommen, sondern von dem Längenmaasse der Erde abgeleitet ist. Es entspricht dem Decimalsystem; die Rechnungen damit werden daher ausserordentlich einfach und bequem, da alles Rechnen mit gemeinen Brüchen wegfällt, und es steht in der innigsten und einfachsten Beziehung zum Maasse überhaupt und insbesondere zum Hohl- und Körpermaasse. 1 Liter ist = 1000 Cc. (Cubikcentimeter). 1 Cc. Wasser bei + 4° C. wiegt 1 Grm., folglich wiegt 1 Liter Wasser bei + 4° C. genau 1 Kilogramm. Aus dem Maasse einer Flüssigkeit können wir daher, wenn uns ihre Dichtigkeit (s. unten) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen. Dasselbe gilt für die Gase; auch hier können wir, wenn uns ihre Dichtigkeit bekannt ist, aus ihrem Volum unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen ihr Gewicht und umgekehrt sehr einfach ableiten.

Specifisches Gewicht. Volumgewicht.

Absolutes und specifisches Gewicht.

Das Gewicht eines Körpers an und für sich, so wie wir es durch die Wage ermitteln, nennen wir sein absolutes Gewicht. Wenn wir sagen, ein gewisser goldener Ring wiege 15 Grm., ein Eisenblock 120 Kilo und eine Bleikugel 11 Grm., so bezeichnen wir damit das absolute Gewicht dieser Gegenstände. Wenn wir aber nun sagen, Gold sei schwerer als Blei und Blei schwerer als Eisen, so meinen wir damit, dass gleiche Volumina dieser Körper ein verschiedenes Gewicht besitzen. Wenn wir die verschiedenen Körper mit einander vergleichen, so finden wir in der That, dass gleiche Volumina oder Raumeinheiten derselben ein verschiedenes Gewicht zeigen.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Körper sind ihre specifischen oder Volum-Gewichte.

Diese Gewichte stehen zu einander stets in einem bestimmten Verhältnisse und sind eine beständige charakteristische Eigenschaft der Körper.

Wenn wir uns vier ganz gleich grosse Gefässe von gleichem Rauminhalte machen lassen, welche genau 100 Gramm Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir ihr Gewicht, so finden wir, dass das Wasser 100 Gramm wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 Gramm. Die Zahlen 100, 80, 185, 1350 drücken also die respectiven Gewichte gleicher Volumina Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältniss dieser Zahlen wird sich natürlich ganz gleich bleiben, wenn die Gefässe nur so gross sind, dass sie 1 Grm. Wasser fassen. Es wird dann der Weingeist 0,8 Grm., das Vitriolöl 1,85 Grm. und das Quecksilber 13,5 Grm. wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um $^2/_{10}$ leichter sein als das Wasser, das Quecksilber aber 13,5 mal und das Vitriolöl $^{185}/_{100}$ mal schwerer.

Die Dichtigkeit fällt mit dem Begriffe des specifischen Gewichtes zusammen.

Unter **Dichtigkeit der Körper** verstehen wir das Verhältniss ihres Gewichts zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so grössere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer als ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist specifisch schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichtigkeit und specifischem Gewicht fallen sonach hier zusammen. Der Ausdruck „Dichtigkeit“ aber ist eine Consequenz der Theorie. Wir erklären uns nämlich die Thatsache, dass gleiche Volumina verschiedener Körper verschieden schwer sind, mittelst der Hypothese, dass jeder Körper aus einer gewissen Anzahl kleinster Massentheilchen (**Moleküle**) bestehe. Von diesem Standpunkte verstehen wir unter Dichtigkeit der Körper die Menge ihrer Moleküle in einem bestimmten Volum. Je grösser die Menge derselben in einem bestimmten Volum, desto dichter ist der Körper, d. h. desto schwerer ist ein bestimmtes Volum desselben und umgekehrt.

Wenn wir angeben wollen, welsches das specifische Gewicht eines Körpers sei, so können wir das nur, indem wir ein bestimmtes Volumen desselben mit einem gleichen Volumen eines anderen Körpers vergleichen und angeben, wie vielmal das eine schwerer oder leichter ist als das andere. Um gemeinverständliche Resultate zu gewinnen, ist es aber unstreitig am zweckmässigsten, wenn wir das Volumen eines bestimmten Körpers ein- für allemal = 1 setzen und ermitteln, wie vielmal schwerer oder leichter gleiche Volumina aller übrigen Körper sind.

Man ist übereingekommen, für **alle festen und flüssigen Kör-**

Für die specifischen Gewichte aller festen und flüssigen Körper wird das Wasser = 1 gesetzt, als Einheit angenommen.

per das Wasser = 1 zu setzen, und anzugeben, wie vielmal schwerer oder leichter alle übrigen festen oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das specifische Gewicht, oder das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heisst das, das Quecksilber sei $13^1/_2$ mal schwerer als ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das specifische Gewicht des Goldes sei = 19,5, so heisst das, das Gold sei $19^1/_2$mal schwerer als Wasser.

Das specifische Gewicht eines festen oder flüssigen Körpers ermitteln, heisst sonach: ermitteln, wie viel ein bestimmtes Volumen dieses Körpers wiegt, wenn ein gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Und man ermittelt dies, indem man in das Gewicht des Körpers durch jenes des Wassers dividirt. Wiegt ein Stück Zinn z. B. 70 Gramm und ein ihm gleiches Volumen Wasser 10 Gramm, so ist das specifische Gewicht des Zinns $\frac{70}{10} = 7$, denn es verhalten sich

$$10 : 70 = 1 : x = 7.$$

Das specifische Gewicht der Körper ist ausserordentlich verschieden, und namentlich das der Gase ausserordentlich gering, d. h. die Gase sind sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegen:

Ein Cubikcentimeter

Platin	21,500	Gramm
Gold	19,361	"
Blei	11,445	"
Eisen	7,788	"
Wasser	1,000	"
Kalium	0,865	"
Atmosphärische Luft	0,00129	"
Wasserstoff	0,0000896	"

Für die specifischen Gewichte aller Gase wird entweder die atmosphärische Luft als Einheit angenommen oder noch zweckmässiger der Wasserstoff.

Wasserstoff ist also 241573 mal leichter als Platin und $14^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, dass bei dem geringen specifischen Gewichte der Gase, wenn wir das Wasser = 1 setzten, die für die specifischen Gewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwerthige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für feste und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Bis vor Kurzem war diese conventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,0000896 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei = 0,0692, d. h. wenn ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 wiegt, so wiegt ein

gleich grosses Volumen Wasserstoff nur 0,0692. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer als atmosphärische Luft. Es ist aber, wie wir seiner Zeit begreifen werden, sehr viel zwekmässiger, als Einheit für die specifischen Gewichte oder die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen, wie dies jetzt schon häufig geschieht und auch in dem vorliegenden Werke durchgeführt ist. Das specifische Gewicht eines Gases ermitteln, heisst für uns sonach bestimmen, um welche Grösse dasselbe schwerer oder leichter ist als das eines gleichen Volumens Wasserstoffgases (dieses = 1 gesetzt).

Durch die Wärme werden, wie oben ausführlich auseinandergesetzt wurde, alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird grösser, weil sich ihre Moleküle von einander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen. Ein Gramm Wasser nimmt bei + 4° C. einen Raum von 1 Cubikcentimeter ein, bei + 20° C. aber einen Raum von 1,00154 Cubikcentimeter. 1 Cubikcentimeter Wasser also von + 4° C. wiegt 1 Gramm und 1,00154 Cubikcentimeter Wasser von + 20° C. ebenfalls 1 Gramm; 1 Cubikcentimeter Wasser von 20° C. muss sonach weniger wiegen als 1 Gramm, und zwar in dem Verhältnisse von

Das specifische Gewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

$$1{,}00154 : 1{,}00000 = 1 : x = 0{,}99845.$$

1 Cc. Wasser von 20° C. wird sonach nur 0,99845 Gramm wiegen. Das specifische Gewicht des Wassers bei + 20° C. ist demnach 0,99845.

Das specifische Gewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional.

Das specifische Gewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein specifisches Gewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein specifisches Gewicht. Man kann daher aus der Volumenvermehrung das dieser Temperatur entsprechende specifische Gewicht, umgekehrt aber auch aus der Verminderung des specifischen Gewichts den Betrag der Ausdehnung, die Volumenvermehrung der Körper, berechnen.

Das specifische Gewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dass bei specifischen Gewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, wie weiter oben des Näheren auseinandergesetzt wurde, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper bedienen, gehört in das Gebiet der Physik und der praktischen Chemie, in welcher specifische Gewichtsbestimmungen eine wichtige Rolle spielen. Wir wollen daher

hier nur die allgemeinen Grundzüge dieser Methoden näher ins Auge fassen.

Ermittelung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Um das specifische Gewicht flüssiger Körper zu ermitteln, wendet man vorzugsweise zwei Methoden an.

Die eine besteht darin, dass man ein Glasgefäss genau wiegt, hierauf mit Wasser füllt, aussen sorgfältig abtrocknet und nun wieder wiegt. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefässes das des Gefässes ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäss mit der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht zu bestimmen ist, und wägt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Fläschchens für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Dividirt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der Flüssigkeit, so erhält man als Quotienten das specifische Gewicht der letzteren, d. h. die Verhältnisszahl, welche anzeigt, wie vielmal die Flüssigkeit schwerer oder aber (das Zahlenverhältniss umgekehrt gedacht) leichter ist als Wasser, letzteres natürlich gleich 1 gesetzt. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Gesetzt, wir wollten das specifische Gewicht des Vitriolöls ermitteln.

Das leere Glasgefäss wiegt	56,916 Grm.
Das Glasgefäss mit Wasser	84,066 „
Sonach wiegt das Wasser 84,066 — 56,916 =	27,150 Grm.
Das Glasgefäss mit Vitriolöl wiegt .	107,142 „
Das Glasgefäss allein	56,916 „
Sonach wiegt das Vitriolöl	50,226 Grm.

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respectiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Vitriolöl dar. Setzen wir nun Wasser gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27,150 : 50,226 = 1 : x,$$

oder, was dasselbe ist, wir dividiren 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50,226}{27,150} = 1,85 \text{ specif. Gewicht des Vitriolöls.}$$

Die Glasgefässe, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmässig aus einem Theile einer Thermometerröhre besteht und demnach in der Mitte durchbohrt ist (Pyknometer).

Aräometer.

Eine andere Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen nennt. Die Aräometer sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Instrumente, an welchen drei Theile unterschieden werden können: der unterste, kugelförmig ausgeblasene Theil, welcher auch die Kugel heisst und mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt ist; ferner ein gewöhnlich

cylindrischer, zuweilen aber auch birnförmig erweiterter Theil, auf die Kugel folgend und der Körper genannt; endlich der Hals des Instrumentes, eine engere, oben verschlossene Glasröhre, in welcher eine Scale angebracht ist. Mittelst dieser Instrumente bestimmt man das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und je weniger es einsinkt, desto höher ist das specifische Gewicht.

Das Princip, worauf sich die Anwendung dieser Instrumente gründet, findet in der Physik seine ausführliche Erörterung, es lässt sich kurz in dem Satze aussprechen, dass die eingesunkenen Volumina schwimmender Körper sich umgekehrt proportional verhalten dem specifischen Gewichte der Flüssigkeiten, in welchen sie schwimmen.

Die Aräometer sind entweder mit sogenannten empirischen Scalen versehen, auf denen sich die verschiedenen specifischen Gewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden (Baumé, Beck), welche bestimmten in Tabellen angezeigten specifischen Gewichten entsprechen, oder sie sind rationelle Scalen, solche, auf welchen sich gleich die specifischen Gewichte selbst aufgetragen finden.

Die ganze Lehre von den Aräometern und ihrer Anwendung fasst man unter der Bezeichnung Aräometrie zusammen.

Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmaceutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden; sie liefert aber keine so genauen Resultate, wie die vorher beschriebene Methode.

Ermittelung des specifischen Gewichtes fester Körper.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes von festen Körpern können ebenfalls zwei Methoden in Anwendung gezogen werden.

Die eine Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man den Körper, dessen specifisches Gewicht man bestimmen will, in geeigneter Form, zuerst für sich in der Luft wiegt und dann in ein mit Wasser vollständig gefülltes Fläschchen bringt, dessen Gewicht vorher bestimmt wurde, und nun abermals wiegt. Das Gewicht des Körpers für sich gewogen und das des Fläschchens mit dem Wasser zusammen addirt, beträgt mehr als das Gewicht des Fläschchens mit dem Wasser und dem zu bestimmenden Körper darin; denn indem man den Körper in das Wasser brachte, hat er natürlich ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser aus dem Fläschchen, welches ja vorher schon gestrichen gefüllt war, verdrängt, und es enthält nun das Fläschchen ein Volumen Wasser weniger, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Um so viel nun, wie dieses verdrängte Volumen Wasser wiegt, ist das Gewicht des Fläschchens mit Wasser und dem darin befindlichen Körper geringer, als das Gewicht des Fläschchens mit Wasser plus dem Gewichte des in der Luft gewogenen Körpers. Dieses minus des Gewichtes ist sonach das Gewicht eines Volumens Wasser, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Indem wir sonach mit dem Gewichte dieses Wassers, oder mit dem gefundenen Gewichtsverluste in das

Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers dividiren, erhalten wir als Quotienten das specifische Gewicht desselben. Ein Beispiel zur Erläuterung:

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen	9,700 Grm.
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt wiegt	84,066 „
Summe	93,766 Grm.
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt und den Goldkörnern darin wiegt	93,266 „

93,766 — 93,266 = 0,500 Grm. Gewichtsverlust, entsprechend dem durch die Goldkörner verdrängten Wasser.

Es verhält sich sonach 0,500 : 9,700 = 1 : x = 19,4 das specifische Gewicht des Goldes.

Diese Methode gründet sich sonach auf die Thatsache, dass ein fester Körper, in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäss gebracht, ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Sind die festen Körper, deren specifische Gewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wiegt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind, in der sie sonst nicht verändert werden, und deren specifisches Gewicht man kennt.

Auf dem Principe, dass ein Körper, unter Wasser gewogen, so viel von seinem Gewichte verliert, wie ein ihm gleiches Volumen Wasser wiegt, beruht die hydrostatische Wage und die Anwendung derselben zur specifischen Gewichtsbestimmung fester Körper.

Hydrostatische Wage.

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der unteren Fläche mit einem Häkchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper, an einem Pferdehaar befestigt, an das Häkchen der kurzen Wagschale und wiegt in der Luft. Hierauf bringt man mittelst einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäss mit Wasser derart, dass der Körper frei im Wasser hängt, und wiegt abermals. Er wird nun weniger wiegen und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man dividirt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein specifisches Gewicht.

Körper, die leichter sind als Wasser und daher auf demselben schwimmen, bringt man, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittelst eines angehängten Metalls unter Wasser, und zieht dann das Gewicht des Metalls mit in Rechnung. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wiegen unter Wasser erleidet und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Ermittelung des specifischen Gewichtes von Gasen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung grosse Genauigkeit erfordert und im Wesentlichen darin besteht, dass mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur und Druckverhältnisse und aller sonst nöthi-

gen Correcturen ein passendes Gefäss, dessen Capacität, d. h. dessen Rauminhalt genau bekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trocknen Gase gefüllt gewogen wird. Nach Abzug des Gewichtes des luftleeren Gefässes erhält man das des Gases, dessen Volumen, da die Capacität des Gefässes ermittelt ist, ebenfalls bekannt ist. Dividirt man nun in dieses Gewicht mit dem eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft oder Wasserstoffgas, so ist der Quotient das specifische Gewicht des Gases, das der atmosphärischen Luft oder das des Wasserstoffs = 1 gesetzt. Andere, zu demselben Zwecke ersonnene Methoden können hier nicht besprochen werden.

Das specifische Gewicht ist eine der für die Charakteristik der Körper wichtigsten Eigenschaften.

Chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Die Körper sind entweder zusammengesetzt oder einfach. Wenn wir die Körper einem näheren Studium unterwerfen, so finden wir, dass die meisten derselben, indem wir sie gewissen Einwirkungen, z. B. der Wärme, des Lichtes, der Elektricität, oder der Einwirkung anderer Körper, nach den Principien chemischer Forschung aussetzen, — in Folge dieser Einwirkungen in zwei oder mehrere andere Stoffe zerfallen, zerlegt werden; solche Körper nennen wir **zusammengesetzte**.

Die Körper sind einfach oder zusammengesetzt.

Andere Körper dagegen können, wir mögen sie mit allen für solche Fälle geeigneten Hülfsmitteln behandeln, nicht weiter zerlegt werden, sie zerfallen nicht in andere Stoffe. Sie sind unzerlegbar. Solche Körper nennen wir **einfache** oder auch wohl **Elemente**, **Grundstoffe**, **Radicale**.

Die einfachen Körper heissen auch Grundstoffe, Elemente.

So können wir z. B. den Zinnober, jene bekannte schöne, rothe Farbe, indem wir ihn gewissen Behandlungen unterwerfen, in zwei andere Körper zerlegen, wir erhalten nämlich daraus Schwefel und Quecksilber. Der Zinnober ist also ein zusammengesetzter Körper. Schwefel und Quecksilber aber können wir nicht weiter zerlegen, diese Stoffe sind daher einfache oder Grundstoffe. Unser Kochsalz, dessen wir uns zum Würzen unserer Speisen bedienen, ist ebenfalls ein zusammengesetzter Körper, denn wir können es in zwei andere Substanzen: in Chlor und Natrium, zerlegen, Chlor und Natrium aber konnten bisher nicht weiter zerlegt werden; man nennt sie daher einfach. Ebenso sind z. B. Kreide und Salpeter zusammengesetzte Körper. Erstere lässt sich in Kohlensäure und Kalk, letzterer in Kali und Salpetersäure zerlegen. Die Kohlensäure aber ist selbst wieder zusammengesetzt, denn man kann sie in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegen, ebenso zerfällt der Kalk bei geeigneter Behandlung in Calcium und Sauerstoff, die Salpetersäure in Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; das Kali in Kalium und Sauerstoff; Kohlenstoff, Sauerstoff, Kalium, Calcium, Wasserstoff und Stickstoff aber nennen wir einfache Körper, weil es uns bisher noch nicht gelungen ist, sie weiter zu zerlegen.

Aus allen angeführten Beispielen geht hervor, dass wir diejenigen Stoffe, die wir mit den uns **gegenwärtig** zu Gebote stehenden Hülfs-

Der Begriff der Einfachheit ist nur ein relativer.

mitteln nicht weiter zerlegen können, einfache nennen. Es ist daher die Einfachheit der Körper nur ein relativer Begriff, da wir nicht behaupten können, dass wir bei dem Fortschreiten der Wissenschaft nicht vielleicht Mittel kennen lernen werden, durch welche wir viele der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper noch weiter zerlegen werden. So hielt man z. B. das Kali, einen zusammengesetzten Körper, dessen in obigen Beispielen Erwähnung geschah, bis 1807 für einen einfachen Körper, oder man konnte wenigstens seine Zusammengesetztheit nicht beweisen, da man bis dahin kein Mittel kannte, ihn weiter zu zerlegen. Im gedachten Jahre aber gelang es H. Davy, in starken galvanischen Strömen das Mittel aufzufinden, durch welches er nicht nur das Kali, sondern auch andere ihm ähnliche Körper als zusammengesetzt erkannte, und in bis dahin unbekannte Metalle und Sauerstoff zerlegte.

Die Zahl der Elemente oder Grundstoffe ist eine verhältnissmässig geringe.

Die Zahl der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper oder Grundstoffe beträgt in die sechzig, eine geringe Zahl, wenn man die vielen Tausende und abermals Tausende derjenigen Körper damit vergleicht, welche wir als zusammengesetzte erkannt haben.

Die zusammengesetzten Körper lassen sich, wie bereits weiter oben auseinandergesetzt wurde, in einfache zerlegen, und die Zerlegung zusammengesetzter Körper ist der gewöhnliche Weg, um die einfachen Körper zu erhalten, denn verhältnissmässig nur wenige von den einfachen Körpern finden sich als solche in der Natur.

Die einfachen Körper sind Bestandtheile der zusammengesetzten.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die zusammengesetzten Körper sich nicht allein in die einfachen zerlegen lassen, sondern dass sie auch aus den einfachen Körpern, in die sie sich zerlegen lassen, entstehen. Die zusammengesetzten Körper bestehen also aus mindestens zwei einfachen, oder die einfachen Körper sind Bestandtheile der zusammengesetzten.

Affinität oder chemische Verwandtschaft.

Die zusammengesetzten Körper entstehen bei der wechselseitigen Einwirkung der einfachen, in Folge einer den letzteren immanenten Eigenschaft der Anziehung, welche wir **Affinität** oder **Verwandtschaft** nennen. Diese Anziehung ist zunächst thätig zwischen ungleichartigen Körpern und unterscheidet sich dadurch von jener Anziehung, die man Cohäsion nennt und die man sich zwischen den einzelnen Molekülen *eines und desselben* Körpers thätig denkt, derjenigen Anziehungskraft demnach, von welcher der Aggregatzustand abhängig ist. Die Affinität ist also eine Eigenschaft der Materie, in Folge deren sich *verschiedene*, differente Körper gegenseitig anziehen und zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, während die Cohäsion *die* Anziehung ist, in Folge deren die Theilchen *eines und desselben* Körpers mit einer gewissen Kraft zusammengehalten werden. Beispiele werden diese Sätze erläutern.

Unterschied der Affinität von der Cohäsion.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass unser Küchensalz ein zusammengesetzter Körper sei und in zwei einfache: Chlor und Natrium, zerlegt werden könne. Das Küchensalz ist ein weisser krystallisirter, salzig schmeckender, in Wasser löslicher Körper. Chlor aber ist ein grüngelbes, sehr giftiges unathembares Gas, Natrium ein weiches, weisses,

silberglänzendes Metall. Die Körper also, in welche sich das Kochsalz zerlegen lässt, besitzen nicht die geringste Aehnlichkeit mit diesem. Dem Chlor aber und dem Natrium, zwei einfachen Körpern, ist die Eigenschaft immanent, bei ihrer wechselseitigen Berührung sich anzuziehen, sich mit einander zu vereinigen, und das Product dieser Vereinigung ist Kochsalz. In der That, wenn wir Chlor und Natrium, unter Erwärmung, in Berührung bringen, so findet eine plötzliche Feuererscheinung statt und nach Beendigung derselben ist nun kein Chlor und kein Natrium mehr vorhanden, sondern Kochsalz mit allen Eigenschaften dieses Körpers. So vereinigen sich Chlor und Antimon, selbst ohne Erwärmung, sofort unter Feuererscheinung; ebenso kann der Zinnober, der in Quecksilber und Schwefel zerlegt werden kann, durch wechselseitige Einwirkung dieser beiden Stoffe, in Folge ihrer Affinität erhalten werden, und wenn wir Kreide, einen zusammengesetzten Körper, der, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, aus Kohlensäure und Kalk besteht, erhalten wollen, so haben wir nichts weiter nöthig, als Kohlensäure und Kalk in wechselseitige Berührung zu bringen. Kohlensäure und Kalk aber sind selbst zusammengesetzte Körper, und es ergiebt sich daher aus diesem Beispiele, dass diejenige Eigenschaft der Materie, welche wir Affinität nennen, nicht nur den einfachen, sondern auch zusammengesetzten Körpern zukommt.

Kochsalz, Zinnober, Kreide sind feste Körper. Dieser Aggregatzustand derselben ist aber abhängig von der Cohäsion, d. h. von der Kraft der Anziehung, welche zwischen den Kochsalz-, Zinnober- und Kreidemolekülen thätig ist. Die Affinität dagegen ist die Anziehung, in Folge deren das Chlor mit dem Natrium im Kochsalz, der Schwefel mit dem Quecksilber im Zinnober, und die Kohlensäure mit dem Kalk in der Kreide vereinigt ist.

Diese Vereinigung aber ist stets eine derartige, dass durch dieselbe die charakteristischen Eigenschaften der sich vereinigenden Körper verschwinden, und ein vollkommen neuer Körper mit ganz neuen Eigenschaften entsteht. Von den charakteristischen Eigenschaften des Chlors und des Natriums findet sich im Kochsalze keine einzige wieder, die Eigenschaften des Kochsalzes sind wesentlich andere, wie die seiner Bestandtheile. Wenn man daher sagt, Chlor und Natrium seien die Bestandtheile des Kochsalzes, so meint man damit nicht, sie seien als solche mit ihren ungeänderten Eigenschaften im Kochsalz enthalten, sondern man meint damit, Kochsalz lasse sich in Natrium und Chlor zerlegen, und könne durch die Einwirkung von Chlor auf Natrium erhalten werden. Denn es ist ja eben eine Eigenthümlichkeit der Wirkung der Affinität, dass sie die Bildung neuer Körper veranlasst.

Chemische Verbindung.

Wenn bei der Berührung zweier oder mehrerer Körper durch ihre Affinität ein dritter neuer entsteht, so nennt man dies chemische Vereinigung und das Product dieser Vereinigung: der entstandene neue Körper heisst eine chemische Verbindung.

Eine chemische Vereinigung durch Affinität kann stattfinden:

1. Zwischen zwei einfachen Körpern. Ein Körper *A* und ein Körper *B* vereinigen sich zu einem Körper *AB*.
2. Zwischen zwei zusammengesetzten Körpern. Ein Körper *AB* und ein Körper *CD* vereinigen sich mit einander zu einem zusammengesetzteren Körper *ABCD*.
3. Zusammengesetztere Körper endlich können sich mit zusammengesetzteren zu noch zusammengesetzteren vereinigen. Ein Körper *ABC* kann sich mit einem anderen *ABD* vereinigen.

Die Affinitätsgrösse ist verschieden.

Die Affinität, oder die chemische Anziehung der verschiedenen Körper zu einander, ist nichts weniger als gleich gross, d. h. nicht alle Körper haben eine gleich grosse Neigung, sich mit einander zu vereinigen, sondern diese Neigung ist nicht allein bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, sondern auch bei ein und denselben Körpern sehr verschieden unter verschiedenen Umständen.

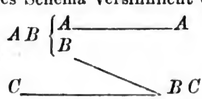
Wahlverwandtschaft.

Die Verschiedenheit der Affinitätsgrösse bei den verschiedenen Körpern giebt sich durch eine grosse Menge der unzweideutigsten Thatsachen zu erkennen, namentlich aber durch jene Erscheinungen, welche man früher unter der Bezeichnung: Wahlverwandtschaft zusammenzufassen pflegte.

Einfache Wahlverwandtschaft.

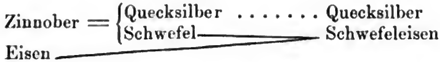
Die durch die Affinität hervorgerufenen Veränderungen der Körper bestehen nämlich nicht allein in Vereinigungen ungleichartiger Materien zu gleichartigen Ganzen, sondern auch in der Abscheidung ungleichartiger Materien aus gleichartigen Ganzen. Wenn zwei Körper durch ihre gegenseitige Affinität sich mit einander zu einem dritten neuen vereinigt haben, und es kommt mit diesem neuen Körper ein anderer in Berührung, der zu einem der Stoffe, aus welchen der neue Körper besteht, eine stärkere Affinität besitzt, als diejenige ist, mittelst deren dieser Stoff an den zweiten in der Verbindung gebunden ist: so vereinigt sich der neu hinzutretende Stoff mit demjenigen Bestandtheil der Verbindung, zu dem er eine grössere Affinität besitzt, zu einer neuen Verbindung, und der andere Bestandtheil der früheren Verbindung wird in Freiheit gesetzt oder ausgeschieden.

Setzen wir den Fall, eine Verbindung bestände aus zwei Bestandtheilen, welche wir *A* und *B* nennen wollen. Bringen wir mit dieser Verbindung *AB* einen Körper *C* in Berührung, der zu *B* eine grössere Affinität besitzt, als diejenige ist, mittelst deren *A* sich mit *B* vereinigt hat, so vereinigt sich *B* mit *C* zu einem neuen Körper *BC*, und *A* wird ausgeschieden. Folgendes Schema versinnlicht diesen Vorgang:



Wir haben also nach der Einwirkung die Körper *BC* und *A*, während wir vor derselben die Körper *AB* und *C* hatten.

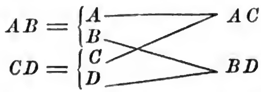
Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die Bestandtheile derjenigen chemischen Verbindung, die wir Zinnober nennen, Schwefel und Quecksilber seien. Wenn wir mit Zinnober unter geeigneten Bedingungen Eisen in Berührung bringen, so wird der Zinnober zersetzt, d. h. der Schwefel desselben vereinigt sich mit dem Eisen, da er zu diesem eine stärkere Verwandtschaft besitzt als Quecksilber, und letzteres wird daher in Freiheit gesetzt:



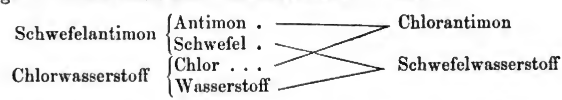
Zinnober und Eisen geben sonach einen Körper, der Schwefeleisen heisst, und Quecksilber.

Die Affinitätswirkung, in Folge deren ein auf eine chemische Verbindung einwirkender Körper dieselbe in der Art zersetzt, dass er sich mit einem Bestandtheile derselben selbst verbindet, während der andere Bestandtheil dadurch in Freiheit gesetzt wird, nannte man auch wohl einfache Wahlverwandtschaft.

Wenn ein aus zwei Bestandtheilen bestehender Körper *AB* mit einem anderen *CD* in Berührung kommt, und der Bestandtheil *A* des einen Körpers besitzt eine grössere Affinität zu dem Bestandtheil *C* des anderen Körpers, als diejenige ist, mittelst deren er an *B* gebunden ist, so vereinigt er sich mit *C* zu einer neuen Verbindung *AC*, und *B* und *D* werden in Freiheit gesetzt. Sobald letztere aber frei werden, vereinigen sie sich ebenfalls mit einander zu einer neuen Verbindung *BD*. Diesen Vorgang macht nachstehendes Schema anschaulich: Doppelte Wahlverwandtschaft.



Schwefelantimon ist eine chemische Verbindung von Schwefel und Antimon, Chlorwasserstoff eine solche, deren Bestandtheile Chlor und Wasserstoff sind. Lassen wir Chlorwasserstoff auf Schwefelantimon einwirken, so erfolgt eine wechselseitige Zersetzung, indem der Schwefel an den Wasserstoff und das Antimon an das Chlor tritt, zwei neue Verbindungen: Chlorantimon und Schwefelwasserstoff bildend:



Es findet in solchen Fällen sonach eine wechselseitige Zersetzung statt, in Folge deren aus zwei Verbindungen durch Austausch der Bestandtheile zwei neue entstehen, ein Vorgang, der sich bildlich durch ähnliche Vorgänge im Leben versinnlichen lässt, wo alte Bande sich lösen und neue geknüpft werden.

Letztere Modalität der Affinitätswirkung hat man *doppelte Wahlverwandtschaft* genannt, weil bei derselben die Körper diejenigen gewissermaassen auszuwählen scheinen, zu welchen sie die grösste Verwandtschaft besitzen.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass die Affinität der verschiedenen Körper zu einander eine verschieden grosse ist, und dass in Folge dessen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper nicht allein Vereinigungen, sondern auch Zersetzungen stattfinden. Unter *Zersetzung* im chemischen Sinne versteht man stets Zusammensetzungsveränderungen der Körper.

ersetzungen chemicher Verbindungen.

Wir schliessen auf den Cohäsionsgrad eines Körpers aus der Kraft, die nöthig ist, die Cohäsion desselben zu überwinden. In ähnlicher Weise schliessen wir auf die Stärke der Affinität: die Affinitätsgrösse, aus der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der eine chemische Verbindung zersetzt wird. Wenn wir z. B. eine Verbindung, die wir Bleioxyd nennen und die aus Blei und Sauerstoff besteht, erhitzen, so verändert sie ihre Zusammensetzung nicht; wenn wir dagegen Silberoxyd, eine chemische Verbindung, deren Bestandtheile Silber und Sauerstoff sind, erhitzen, so zerfällt die Verbindung in ihre Bestandtheile, in Silber und Sauerstoff. Wir sagen daher, die Affinität des Bleies zum Sauerstoff sei grösser, als die des Silbers zum Sauerstoff, da die des letzteren durch Wärme überwunden wird, die des ersteren aber nicht.

Die Affinitätsgrösse ist aber bei denselben Körpern keineswegs immer gleich, sondern unter verschiedenen Verhältnissen kann dieselbe bei einem und demselben Körper eine sehr wechselnde sein. Wenn man daher die Verwandtschaftsgrössen verschiedener Körper mit einander vergleichen will, so darf das stets nur unter gleichen Verhältnissen geschehen.

omente, elche auf ie Affinität influss ausben.

Es sind sehr zahlreiche Momente, welche jene Eigenschaft der Körper, welche wir Affinität nennen und ihre Stärke beeinflussen. Zu den wichtigeren dieser Momente gehören folgende:

er Aggreatzustand.

1. Der *Aggregatzustand* und die Innigkeit der Berührung der auf einander einwirkenden Körper. Die Affinität äussert ihre Wirkungen stets nur dann, wenn die Körper in unmittelbare Berührung kommen. Je vollständiger und inniger diese Berührung, desto eher kommen die Affinitäten der sich berührenden Körper zur Thätigkeit. Alles was daher eine innige Berührung der Körper herbeiführt, steigert die Affinität. Der flüssige Aggregatzustand der Körper ist demnach einer der mächtigsten Hebel der Affinitätswirkungen (*corpora non agunt nisi fluida*); bei festen Körpern steigert ihre Affinität die möglichst feine Vertheilung durch Pulverisiren und innige Mischung; bei gasförmigen Körpern ihre Diffusion, d. h. ihre innige Vermischung und gleichmässige Vertheilung.

ie Flüchigkeit.

2. Wenn von zwei Bestandtheilen einer chemischen Verbindung der eine im freien Zustande *flüchtig* ist, so wird durch jene Momente, welche die Verflüchtigung überhaupt begünstigen, die Affinität des flüchtigen

Körpers zum anderen, an welchen er in der Verbindung gebunden ist' leichter überwunden. So ist die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kalk bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr grosse; wenn wir aber die Verbindung beider, die Kreide, stark erhitzen, so wird die Affinität der Kohlensäure zum Kalk überwunden, und die Kohlensäure wird aus der Verbindung ausgetrieben. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Affinität der Schwefelsäure zum Kalium eine viel grössere, als die der Borsäure zum Kalium. Wenn wir daher zu einer Auflösung der chemischen Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kalium, des schwefelsauren Kaliums, Borsäure bringen, so wird das schwefelsaure Kalium nicht zersetzt. Wenn wir aber Borsäure auf schwefelsaures Kalium in starker Hitze einwirken lassen, so wird die Schwefelsäure, obgleich sie unter gewöhnlichen Bedingungen eine viel stärkere Affinität besitzt als die Borsäure, doch wegen ihrer Flüchtigkeit in hoher Temperatur von der Borsäure, die feuerbeständig ist, ausgetrieben.

3. Die Affinität gasförmiger Körper oder zweier Körper, von denen einer gasförmig ist, wird in bestimmten Fällen durch die Gegenwart eines dritten festen Körpers in einer höchst merkwürdigen Weise erregt, und dadurch die chemische Vereinigung derselben veranlasst, ohne dass der dritte feste Körper dabei in irgend einer Weise dauernd verändert wird, ohne dass er also durch seine eigene Affinität zu wirken scheint. Solche Wirkungen, in Folge deren ein Körper die chemische Vereinigung zweier anderer Körper veranlasst, ohne dass er dabei selbst eine nachweisbare Veränderung erleidet, nennen wir Contactwirkungen; sind es lediglich Zersetzungen, die durch die Gegenwart solcher Körper hervorgerufen werden, so nennen wir derartige Wirkungen auch wohl katalytische oder Katalyse. Derartige Contactwirkungen werden erfahrungsgemäss besonders gern von festen Körpern in sehr feiner Vertheilung, von fein zertheiltem Platin, Kohle, zerstossenem Glase u. dgl. m. hervorgerufen. Wasserstoff und Sauerstoff sind im freien unverbundenen Zustande beide gasförmige Körper. Mengen wir diese beiden Gase mit einander, so erfolgt keine chemische Vereinigung derselben. Die Affinität der beiden Körper ist sonach unter gewöhnlichen Bedingungen nicht gross genug, um ihre chemische Vereinigung zu bewirken. Bringt man aber in das Gemenge der beiden Gase ein sehr dünnes Platinblech oder einen sehr dünnen Platindraht mit reiner Oberfläche, oder noch besser Platin in jenem porösen, fein vertheilten Zustande, in welchem wir es Platinschwamm nennen, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser augenblicklich unter Explosion. Eine ähnliche Wirkung wird auch durch feines Glaspulver hervorgebracht.

Contactwirkungen.

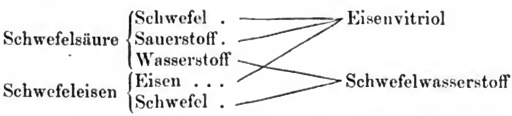
4. Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der Unlöslichkeit auf die Stärke der Affinität. Dieser Einfluss äussert sich dadurch, dass wenn zwei in Lösung befindliche, zusammengesetzte Körper in gegenseitige Berührung gebracht, d. h. mit einander vermischt werden, und eines von den Producten, welches sich möglicherweise durch Wechselzersetzung

Unlöslichkeit.

bilden könnte, unlöslich ist, dieses Product stets gebildet wird, abgesehen von den sonstigen Affinitätsverhältnissen. Unter gewöhnlichen Bedingungen z. B. ist die Affinität des Kaliums zur Essigsäure grösser als die des Kaliums zur Kohlensäure; wenn wir daher eine wässerige Auflösung des kohlensauren Kaliums mit Essigsäure vermischen, so wird die Kohlensäure frei und die Essigsäure verbindet sich mit dem Kalium. Leitet man aber Kohlensäure in eine weingeistige Auflösung des essigsauren Kaliums, so findet gerade das Umgekehrte statt: es verbindet sich nämlich die Kohlensäure mit dem Kalium, welches als in Weingeist unlöslich zu Boden fällt, und die Essigsäure wird in Freiheit gesetzt. Offenbar, weil wegen der Unlöslichkeit des kohlensauren Kaliums in Weingeist unter diesen Umständen die Affinität der Kohlensäure zum Kalium jene der Essigsäure zum Kalium überwiegt. Es kann als allgemeines Gesetz gelten, dass man zwei auflösliche zusammengesetzte Körper in Lösung nicht ohne Zerlegung mischen kann, wenn eines von den Producten, welche sich bilden können, ein unlöslicher Körper ist.

tatus ascendi.

5. Wenn zwei Körper in dem Momente, in welchem sie in Folge von stattfindenden Zersetzungen aus ihren Verbindungen frei werden, *in statu nascendi*, wie die Chemiker sagen, mit einander in Berührung kommen, so ist ihre gegenseitige Affinität in diesem Zustande gewöhnlich so sehr gesteigert, dass sie sich unmittelbar mit einander vereinigen, während sie, unter anderen Bedingungen zusammengebracht, eine geringe oder gar keine Wirkung auf einander ausüben. Wenn wir z. B. Schwefeleisen und Schwefelsäure zusammenbringen, so vereinigt sich das Eisen mit dem Schwefel und Sauerstoff der Schwefelsäure zu Eisenvitriol, dadurch wird aus der Schwefelsäure Wasserstoff, aus dem Schwefeleisen Schwefel frei; im Momente ihres Freiwerdens aber vereinigen sich diese beiden Stoffe zu einer chemischen Verbindung: dem Schwefelwasserstoff, während sie unter anderen Bedingungen direct mit einander in Berührung gebracht, auf einander nicht einwirken. Folgendes Schema macht den Process anschaulich:



Aehnlich verhalten sich Antimon und Wasserstoff, Arsen und Wasserstoff und viele andere Stoffe, welche sich *in statu nascendi* sehr leicht, unter anderen Verhältnissen aber nicht, oder doch schwierig mit einander vereinigen.

llgemeine esetze, enen die ffinitäts- rösse folgt.

Als allgemeine Gesetze, denen die Affinitätsgrösse folgt, können folgende angesehen werden:

1. Nimmt ein Körper A verschiedene Mengen eines Körpers B in chemischer Vereinigung auf, so bindet er in der Regel die erste

Menge von *B* mit grösserer Kraft als die zweite, diese mit grösserer Kraft als die dritte u. s. f.

2. Einfache Stoffe zeigen die stärksten Affinitäten gegen einander.
3. Je entgegengesetzter die Stoffe in ihren physikalischen Eigenschaften sind, desto grösser ist im Ganzen ihre Affinität.

Aus den vorhergehenden Erörterungen erhellt, dass die Affinität von einer Menge von Umständen abhängig ist, und dass wir daher, wenn wir die Affinitätsgrösse der verschiedenen Stoffe mit einander vergleichen wollen, dabei von gewissen gleichen Bedingungen ausgehen müssen.

Beziehungen der Wärme, des Lichtes und der Elektricität zur Affinität.

a. Wärme.

Beziehungen der Wärme zur Affinität.

Die Wärme, welche so zahlreiche Veränderungen der Körper veranlasst, ist auch von wesentlichstem Einflusse auf jene Eigenschaft derselben, welche wir Affinität nennen.

Die Wärme begünstigt die chemische Vereinigung der Körper.

Es kann als eine allgemeine Regel gelten, dass Erwärmung bis zu einem gewissen Grade die Affinität der Körper steigert. Sehr viele Körper, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander vereinigen, verbinden sich sogleich, wenn sie erwärmt werden. In vielen Fällen ist zur Einleitung der Vereinigung Erwärmung unumgänglich, in allen Fällen beschleunigt und begünstigt sie dieselbe.

So verbinden sich Schwefel und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander, die Vereinigung zu Schwefeleisen erfolgt aber sogleich, wenn das feingepulverte Gemenge der beiden Körper erwärmt wird. So vereinigt sich auch Schwefel nicht mit Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur; wenn man aber Schwefel in Dampfgestalt über glühende Kohle leitet, so verbinden sie sich sogleich zu einem neuen Körper, zu Schwefelkohlenstoff. Kohlenstoff und Sauerstoff bleiben bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls ohne Wirkung auf einander. Wird aber die Kohle im Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, so verbindet sie sich mit dem Sauerstoffe, sie verbrennt. Das Gleiche gilt vom Wasserstoffe, der mit dem Sauerstoffe, wenn die beiden Gase gemengt werden, sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vereinigt, alsbald aber beim Erwärmen.

Auch die Wirkungen der sogenannten Wahlverwandtschaft treten zuweilen nur bei Mithülfe der Wärme ein. So bleiben Zinnober: eine chemische Verbindung von Schwefel und Quecksilber, und Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur gemengt, ohne Wirkung auf einander. Wird aber das Gemenge erhitzt, so steigert sich die Affinität des Schwefels zum Eisen dergestalt, dass sich diese beiden Körper mit einander vereinigen, und das Quecksilber in Freiheit gesetzt wird.

Unter gewissen Bedingungen

Erhellt aus diesen Beispielen, dass durch Wärme die Affinität der Körper zu einander gesteigert wird, so giebt es andererseits auch Bei-

wird durch Wärme die Affinität aufgehoben.

spiele, wo heftige Hitze die Affinitäten zweier zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Stoffe aufhebt und den zusammengesetzten Körper in seine Bestandtheile zerfallen macht. So zerfällt das Quecksilberoxyd beim Glühen in seine beiden Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff, die Kreide in freie Kohlensäure und Kalkerde. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität zwischen Kohlensäure und Kalkerde beträchtlich gross ist, ist sie in der Glühhitze gleich Null. Wenn übrigens durch starke Hitze, ohne dass dabei Wahlaffinität ins Spiel kommt, Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt werden, so kommt dabei gewöhnlich der weiter oben erörterte Einfluss der Flüchtigkeit (Seite 36) in Betracht, weshalb wir auf diese Erörterung hier verweisen.

Affinitätswirkungen gehören zu den mächtigsten Wärmequellen.

Die Wärme aber bewirkt nicht allein chemische Vereinigungen und Zersetzungen, sondern sie steht zur Affinität auch noch in einer anderen sehr nahen Beziehung: Die Affinitätswirkungen sind nächst den Sonnenstrahlen die mächtigste und allgemeinste Wärmequelle. Bei jeder chemischen Vereinigung, sei dieselbe mit oder ohne Zersetzung vor sich gehend, bei der Bildung jeder chemischen Verbindung tritt freie Wärme auf, die sich bisweilen bis zur gleichzeitigen Lichtentwickelung: bis zur Verbrennung, steigert. Im Allgemeinen ist die durch chemische Vereinigung entwickelte Wärme um so bedeutender, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper, und je entgegengesetzter ihre chemische Natur.

Zuweilen ist die durch die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Körper frei werdende Wärme so gross, dass sie nicht allein durch das Gefühl sogleich wahrgenommen wird, sondern dass mit ihr keine auf anderem Wege erzeugte Wärme entfernt verglichen werden kann, zuweilen aber kann sie nur durch empfindliche Instrumente nachgewiesen werden. Da beinahe jeder chemische Process ein Beispiel für die in Folge der Affinitätswirkungen frei werdende Wärme liefert, so mag es vorläufig genügen, hier anzuführen, dass die bei der chemischen Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff erzeugte Hitze so bedeutend ist, dass dadurch die schwerst schmelzbaren Körper, die der Einwirkung des heftigsten Gebläse-, Eisen- oder Hochofenfeuers widerstehen, wie Wachs schmelzen, und viele sonst ganz feuerbeständige Körper sich verflüchtigen. Sehr starke Wärmeentwickelungen finden ferner statt bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit Metallen und anderen brennbaren Körpern. Jede in der Luft oder auch in reinem Sauerstoffe vor sich gehende Verbrennung ist ein Beispiel hierfür: jede brennende Lampe, jede brennende Kerze, jedes Scheit Holz, jede Kohle, welche wir in unseren Oefen, auf unseren Heerden brennen, alle diese Verbrennungen sind die von Licht- und Wärmeentwickelung begleiteten chemischen Vereinigungen des Sauerstoffs der Luft mit brennbaren Körpern. Also die Wärme, die wir uns in unseren Oefen, Kaminen, Kochheerden, Schmiedeessen, Weingeist- und Gaslampen etc. dienstbar machen, ist stets eine, chemische Affinitätsvorgänge begleitende

Erscheinung. Auch andere Stoffe, wie das Chlor, bewirken bei ihrer chemischen Vereinigung mit anderen Stoffen sehr beträchtliche Wärmeentwickelungen. Ein auch dem Laien sehr zugängliches Beispiel von Wärmeentwickelung bei der chemischen Vereinigung zweier Körper ist das sogenannte Kalklöschen. Wenn nämlich der gebrannte Kalk mit Wasser übergossen wird, so vereinigt sich das Wasser mit dem Kalk unter heftiger Wärmeentwickelung. Etwas Aehnliches findet statt beim Vermischen des Vitriolöls mit Wasser, wo in Folge der chemischen Vereinigung der beiden Stoffe das Gemisch sich sehr heftig erhitzt.

Gestützt auf die Thatsache, dass die Wärmeentwickelung bei der chemischen Vereinigung um so grösser ist, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper, hat man versucht, aus der Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung die Affinitätsgrössen zu bestimmen.

Der Einfluss der Wärme auf Affinitätswirkungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. a. Die Wärme steigert die Affinität und begünstigt die chemische Vereinigung der Körper.

b. Sie hebt in einzelnen Fällen die Affinitäten auf und bewirkt dadurch das Zerfallen eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile.

II. Die chemische Vereinigung der Körper ist eine der mächtigsten Wärmequellen.

Das Verhältniss der Wärme zur Affinität ist ein wesentlich anderes wie das zur Cohäsion.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das Verhältniss der Wärme zur Affinität ein wesentlich anderes ist, wie das zur Cohäsion. Die Wärme bewirkt stets eine Verminderung der Cohäsion, und eine dadurch bedingte Aenderung des Aggregatzustandes, dabei wird aber stets ein Theil der Wärme gebunden oder latent, er verschwindet für unser Gefühl und wird erst dann wieder frei, wenn der Körper seine frühere Cohäsion, seinen früheren Aggregatzustand, wieder annimmt.

b. Licht.

Beziehungen des Lichtes zur Affinität.

Auch das Licht steht in innigster Wechselbeziehung zur Affinität.

Das Licht bewirkt chemische Verbindungen.

In gewissen Fällen erfolgt die chemische Vereinigung zweier Körper durch den Einfluss des Lichtes. So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte. Jod vereinigt sich mit ölbildendem Gase im Sonnenlichte, Chlor mit Kohlenoxydgas ebenso.

Hierauf beruht unter Anderem die bleichende Wirkung des Lichtes.

So vereinigt sich ferner der Sauerstoff bei Einwirkung des Sonnenlichtes mit gewissen gefärbten, organischen Stoffen zu ungefärbten Verbindungen, und hierauf beruht die bleichende Wirkung des Lichtes.

Auch die Wirkungen der sogenannten Wahlverwandtschaft erfolgen zuweilen durch den Einfluss des Lichtes. So zersetzt Chlor das Wasser, einen aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper, im Dunkeln nicht;

wenn aber eine Auflösung des Chlors in Wasser. das Chlorwasser, dem Lichte ausgesetzt wird, so wird durch letzteres die Affinität des Chlors zu dem im Wasser enthaltenen Wasserstoffe derart gesteigert, dass sich das Chlor mit dem Wasserstoffe zu einem neuen Körper: der Salzsäure, vereinigt, und der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

Das Licht bewirkt Trennungen und Zersetzungen.

Viel häufiger sind aber die Fälle, wo durch die Einwirkung des Lichtes die Affinitäten aufgehoben, und Trennungen, Zersetzungen chemischer Verbindungen bewirkt werden.

Hierauf beruht die Farbenveränderung und Schwärzung gewisser Verbindungen am Lichte.

So zerfällt unter dem Einflusse des Lichtes Quecksilberoxydul in Quecksilber und Sauerstoff, Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; Chlorsilber, ein weisser, aus Chlor und Silber bestehender Körper, färbt sich am Lichte sehr bald violett, dann schwarz, indem er einen Theil seines Chlors verliert; ähnlich verhält sich Jodsilber; Salpetersäure zersetzt sich im Lichte in Untersalpetersäure und Sauerstoff, Jodblei in Blei und Jod.

Photographie.

Die Erfahrung, dass sich gewisse chemische Verbindungen am Lichte färben und schwärzen, indem sie dabei zersetzt werden, hat man in sehr interessanter Weise in der Photographie verwerthet. Die Methoden, sogenannte Lichtbilder zu erzeugen, beruhen darauf, dass man eigens präparirte Flächen, gewöhnlich Glasplatten, die mit einer Schicht für das Licht sehr empfindlicher, und in Folge der zersetzenden Wirkung des Lichtes sich schwärzender Stoffe, meist Silberverbindungen, überzogen sind, in der *Camera* einige Zeit lang der Lichteinwirkung des auf sie geworfenen und wohlbeleuchteten Bildes aussetzt, wodurch die vom Lichte getroffenen Stellen der Platte eine chemische Veränderung erleiden, in Folge deren, wenn man nachher die Platte mit gewissen, Silberverbindungen stark reducirenden Flüssigkeiten (Hervorrufungsflüssigkeiten) behandelt, das Bild des Gegenstandes scharf hervortritt, indem nun die beleuchteten Stellen geschwärzt werden. Das so erhaltene Bild heisst ein negatives, weil die Schatten hell und die Lichter dunkel erscheinen. Durch ein eigenthümliches Verfahren, dessen Beschreibung nicht hierher gehört, werden die negativen Bilder fixirt, d. h. bleibend gemacht. Durch das sogenannte Copirverfahren erhält man mit Hülfe des Negativs die positiven Bilder, gewöhnlich auf Papier; man legt nämlich das negative Bild auf mit Chlorsilber, einer am Lichte sich schwärzenden Verbindung, imprägnirtes Papier und setzt wieder dem Lichte aus. In Folge der Einwirkung des letzteren werden nun jene Theile des Chlorsilberpapiers, welche unter die lichten Stellen des Negativs zu liegen kommen, geschwärzt, während die durch die dunklen Stellen des Negativs vor dem Lichte geschützten Partien des Papiers unverändert, daher weiss bleiben. Auch die Copien werden durch eigenthümliche Methoden fixirt, und das überschüssige Chlorsilber daraus hinweggenommen.

Lichtentwickelung ist eine häufige Folge

So wie die chemische Vereinigung der Körper eine sehr mächtige Wärmequelle ist, so ist auch Lichterscheinung eine sehr häufige Folge der chemischen Vereinigung. Sehr viele mit starken Affi-

nitäten begabte Stoffe, namentlich einfache, entwickeln im Momente ihrer chemischen Vereinigung Licht, zugleich aber auch Wärme. Jede von Licht- und Wärmeentwickelung begleitete chemische Vereinigung heisst Verbrennung. Einige Stoffe sind ganz besonders geneigt, bei ihrer chemischen Vereinigung mit anderen, Licht und Wärme zu entwickeln; es sind dies Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Selen, Schwefel und Phosphor. Die Beispiele für den Satz, dass die chemische Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwickelung erfolgt, sind daher äusserst zahlreich. Wir bemerken hier nur, dass jede sogenannte Verbrennung, jede leuchtende Gas-, Kerzen- und Lampenflamme, jedes brennende Holz, jede glühende Kohle hierher gehört. Die lebhaftesten Lichtentwickelungen finden statt bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen. Dem Sauerstoff zunächst steht das Chlor.

der chemischen Vereinigung.

Wahrscheinlich Folge chemischer Vereinigungen und Zersetzungen, sonach Folge von Affinitätswirkungen ist endlich das Leuchten lebender Thiere, lebender Pflanzen und die sogenannte Phosphorescenz faulender Thiere und Pflanzen.

Die Beziehungen des Lichtes zur Affinität lassen sich sonach in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Das Licht bewirkt chemische Vereinigungen.
II. Es bewirkt chemische Zersetzungen.
III. Lichtentwickelung ist eine häufige Folge chemischer Vereinigung.

c. Reibungs- und Contact-Elektricität.

Beziehungen der Elektricität zur Affinität.

Durch den Funkenstrom wird in vielen Fällen die chemische Vereinigung von Stoffen bewirkt. Es gehört hierher die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff, die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, die Verbrennung von Kohle, Metallen und anderen brennbaren Körpern durch den Funkenstrom, die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, indem man längere Zeit durch das Gemenge der beiden Gase elektrische Funken schlagen lässt, und andere Beispiele mehr. Viel häufiger aber ist es der Fall, dass durch Contact-Elektricität die Affinität der zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Körper aufgehoben und sonach das Zerfallen desselben in seine Bestandtheile bewirkt wird.

Sie bewirkt chemische Verbindungen und Zersetzungen.

Elektrolyse.

Lässt man den galvanischen Strom in einen zusammengesetzten festen aber geschmolzenen, einen tropfbarflüssigen oder gasförmigen Körper treten, der kein vollkommener Leiter ist, so wird derselbe häufig in seine Bestandtheile zerlegt.

Wir kennen kein mächtigeres Mittel, zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen, als den galvanischen Strom, und man hat durch dieses Mittel Verbindungen zerlegt, die allen übrigen Versuchen der Zerlegung bis dahin einen unbesiegbaren Widerstand entgegen setzten. Die Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers oder einer che-

mischen Verbindung durch den Strom wird **Elektrolyse** genannt, oder auch wohl elektrolytische Zerlegung.

Elektrolytisches Gesetz.

Sie erfolgt stets in der Art, dass chemische Verbindungen, die sich entweder im geschmolzenen, oder vermittelst eines Auflösungsmittels im flüssigen Zustande befinden, durch den galvanischen Strom so zersetzt werden, dass sich der eine Bestandtheil der Verbindung an der **Eintrittsstelle** des Stromes in die Flüssigkeit, der andere Bestandtheil dagegen an der **Austrittsstelle** des Stromes ausscheidet, oder was dasselbe ist, der eine Bestandtheil sich am + Pole, der andere am — Pole ansammelt. Diejenigen Bestandtheile, welche sich am + Pole abscheiden, heissen **elektronegative**, jene, welche sich am — Pole abscheiden, **elektropositive**. Man nennt den durch Elektrolyse zu zerlegenden Körper **Elektrolyt**, und die beiden Pole der Batterie, die zur Zerlegung dient: **Elektroden**. Der positive oder + Pol heisst **Anode**, der negative oder — Pol **Kathode**. Die Bestandtheile des Elektrolyten werden **Jonen** genannt und zwar der am + Pol oder der Anode sich ausscheidende **Anion**, und der am — Pol oder der Kathode sich ansammelnde **Kathion**. Diese Beziehungen der Elektricität zur Affinität werden unter der Bezeichnung **elektrolytisches Gesetz** zusammengefasst.

Auch bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen treten Elektricitätsentwickelungen auf, die aber gewöhnlich so schwach sind, dass sie nur durch empfindliche Instrumente nachgewiesen werden können.

Gewichtliche Gesetzmässigkeiten bei Affinitätswirkungen. Stöchiometrie.

Theorie der chemischen Verbindungsgewichte.

Zusammengesetzte Körper entstehen in Folge der gegenseitigen Einwirkung einfacher, unter dem Einflusse derjenigen Eigenschaft der Materie, welche wir Affinität nennen. Zusammengesetzte Körper können ferner in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Sind nun die Bestandtheile einer chemischen Verbindung, d. h. eines zusammengesetzten Körpers, erkannt, so ist die nächste, sich Jedem von selbst aufdrängende Frage die: in welchem Gewichtsverhältnisse sind in den durch die Affinität erzeugten zusammengesetzten Körpern die Bestandtheile enthalten? Ferner, wenn durch die chemische Vereinigung zweier Körper ein dritter neuer entsteht, enthält dieser neue Körper die Bestandtheile stets in demselben Gewichtsverhältnisse, oder ist dieses Gewichtsverhältniss ein veränderliches, unbestimmtes, oder mit anderen Worten: kommt es bei der Bildung eines zusammengesetzten Körpers auf die Mengen der dazu erforderlichen Bestandtheile nicht an, und sind dieselben wechselnd?

Sie ist die Folge der durch die Anwendung der Wage ermittelten wichtigen Thatsachen.

Die Beantwortung dieser Fragen wurde erst durch die Einführung der Wage in das Studium der Chemie ermöglicht, und die dadurch erzielten wichtigen Thatsachen bewirkten eine vollständige Umgestaltung aller bis dahin herrschenden Ansichten.

In Bezug auf obige Fragen haben sich durch die Anwendung der Wage folgende höchst wichtige Thatsachen ergeben:

I. Das Gewichtsverhältniss der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandtheile ist ein unveränderliches; wenn Körper unter dem Einflusse der Affinität sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile.

Alle Körper vereinigen sich in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen.

Wenn man die vielen Tausende und abermals Tausende chemischer Verbindungen analysirt, so kommt man stets zu dem Resultate, dass eine und dieselbe Verbindung, man mag sie analysiren, so oft man will, von ihren Bestandtheilen stets gleiche Gewichtsmengen enthält, wenn wir das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile natürlich stets auf die gleiche Gewichtsmenge der Verbindung berechnen, und dass unter allen Umständen das Zahlenverhältniss, in welchem die Gewichtsmengen der Bestandtheile stehen, dasselbe bleibt. Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestandtheile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

Die Unveränderlichkeit des Gewichtsverhältnisses der Bestandtheile ist eine besonders charakteristische Eigenschaft chemischer Verbindungen.

Wenn wir folgende chemische Verbindungen: Wasser, Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas, ölbildendes Gas und Jodwasserstoff analysiren, d. h. in ihre Bestandtheile zerlegen und das Gewichtsverhältniss der letzteren mittelst der uns zu Gebote stehenden Methoden bestimmen, so finden wir stets, dass in 100 Gewichtstheilen dieser Verbindungen enthalten sind:

In 100 Gewichtstheilen:

Wasser		Salzsäure		Schwefelwasserstoff	
Sauerstoff . .	88·89	Chlor	97·26	Schwefel . . .	94·12
Wasserstoff .	11·11	Wasserstoff.	2·74	Wasserstoff .	5·88
	100·00		100·00		100·00

Oelbildendes Gas		Jodwasserstoff	
Kohlenstoff .	85·71	Jod	99·21
Wasserstoff.	14·29	Wasserstoff.	0·79
	100·00		100·00

In 50 Gewichtstheilen Wasser sind enthalten:

Sauerstoff . .	44·45
Wasserstoff .	5·55
	50·00

In 25 Gewichtstheilen Wasser:		In 10 Gewichtstheilen:	
Sauerstoff. .	22·22	Sauerstoff . .	8·89
Wasserstoff .	2·78	Wasserstoff .	1·11
	25·00		10·00

In 9 Gewichtstheilen Wasser:

Sauerstoff . . .	8
Wasserstoff . .	1
	9

Der Sauerstoff zum Wasserstoff verhält sich daher:

In 100 Gewichtstheilen Wasser	= 88·89	: 11·11
„ 50 „	= 44·45	: 5·55
„ 25 „	= 22·22	: 2·78
„ 10 „	= 8·89	: 1·11
„ 9 „	= 8	: 1.

Man sieht leicht, dass diese Zahlen alle auf das gleiche Verhältniss zurückführen, welches am einfachsten ausgedrückt wird, wenn wir sagen, dass im Wasser auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind.

Das Gewichtsverhältniss, in welchem die Bestandtheile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist aber auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandtheile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Wenn sich daher Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, so vereinigen sich stets 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder was dasselbe ist, 1·11 Wasserstoff mit 8·89 Sauerstoff, oder 2·78 mit 22·22, oder 5·55 mit 44·45, oder 11·11 mit 88·89 Gewichtstheilen. Zu Salzsäure vereinigen sich stets je 2·74 Gewichtstheile Wasserstoff mit je 97·26 Gewichtstheilen Chlor, oder was dasselbe ist, je 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 35·5 Gewichtstheilen Chlor. Setzen wir überhaupt in den obigen Beispielen den Wasserstoff = 1 und ermitteln die Gewichtsmengen der Bestandtheile, welche mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff in den obigen Verbindungen vereinigt sind, so finden wir:

1 G.-Thl. Wasserstoff mit	8	Sauerstoff	verbindet sich zu	Wasser.
1 „ „ „	35·5	Chlor	„ „ „	Salzsäure.
1 „ „ „	16	Schwefel	„ „ „	Schwefelwasserstoff.
1 „ „ „	6	Kohlenstoff	„ „ „	ölbildendem Gase.
1 „ „ „	127	Jod	„ „ „	Jodwasserstoff.

Bringen wir daher, wenn wir diese Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandtheile unter sonst geeigneten Bedingungen genau in dem oben angegebenen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir daher Schwefelwasserstoff erzeugen wollen, so müs-

sen wir auf 16 Theile Schwefel 1 Theil Wasserstoff nehmen, oder was dasselbe ist, auf 46 Schwefel z. B. 2·88 Wasserstoff u. s. f. Was geschieht aber, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich mit einander durch Affinität zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandtheile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen, und das Uebrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 8 Sauerstoff zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit den 8 Sauerstoff, und 1 Gewichtstheil Wasserstoff bleibt übrig.

Nehmen wir auf 2 Wasserstoff 18 Sauerstoff, so bleiben 2 Gewichtstheile Sauerstoff übrig.

Nehmen wir auf 1 Wasserstoff 6 Sauerstoff, so verbinden sich diese 6 Sauerstoff mit 0·75 Wasserstoff, denn es verhält sich

$$8 : 1 = 6 : 0{\cdot}75,$$

und 0·25 Gewichtstheile Wasserstoff bleiben unverbunden.

Man hat sich immer daran zu erinnern, dass die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper mit einander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältnisszahlen sind. Dass man daher, um Wasser zu bilden, nicht nöthig hat, gerade 1 Theil Wasserstoff und 8 Sauerstoff zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnisse entsprechen. Wenn man 8 Pfd. Sauerstoff mit 1 Pfd. Wasserstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 9 Pfd. Wasser. Nimmt man 16 Pfd. Sauerstoff und 2 Pfd. Wasserstoff, so erhält man 18 Pfd. Wasser, nimmt man 11,11 Pfd. Wasserstoff und 88,89 Pfd. Sauerstoff, so erhält man 100 Pfund Wasser. Nimmt man aber nur 0,33 Pfund Sauerstoff, so muss man 0,04 Pfd. Wasserstoff nehmen, um 0,37 Pfd. Wasser zu erhalten.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht bloss von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen überhaupt.

Das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sich dieselben in Verbindungen gegenseitig vertreten oder steht dazu in einem einfachen Verhältnisse.

II. Die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, sind entweder diejenigen, in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten oder stehen dazu in einem einfachen Verhältnisse.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich in dem Verhältnisse von 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 127 Gewichtstheilen Jod zu einer Verbindung, die wir Jodwasserstoff nennen; lassen wir auf diesen Körper Chlor einwirken, ein Element, von welchem sich 35·5 Gewichtstheile mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigen, so beobachten wir in der That, dass an die Stelle der 127 Gewichtstheile Jod 35·5 Gewichtstheile Chlor treten, welche sich mit dem 1 Gewichtstheile Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigen.

Schematisch:

Jodwasserstoff { Jod . . . 127, Wasserstoff 1 }	= 128 Gewthle.	Chlorwasserstoff { Chlor . . 35,5, Wasserst. 1 }	= 36·5 Gewthle.
Chlor . . . . . . 35·5	= 35·5 „	Jod 127	= 127 „

Die Zahlen 127 und 35·5 drücken das Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich Jod und Chlor mit Wasserstoff vereinigen. 35·5 Gewichtstheile sind aber zugleich die Gewichtsmenge Chlor, welche erforderlich ist, um 127 Gewichtstheile Jod aus Verbindungen auszuscheiden. 35·5 Gewichtstheile Chlor und 127 Gewichtstheile Jod sind endlich die Gewichtszahlen, in denen sich Jod und Chlor mit einander vereinigen.

Um aus einer Verbindung, welche wir Schwefelwasserstoff nennen und welche auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Schwefel enthält, 1 Gewichtstheil Wasserstoff auszuscheiden, sind 108 Gewichtstheile Silber nöthig. 1 und 108 sind mithin die Gewichtsverhältnisszahlen, in welchen sich Wasserstoff und Silber in Verbindungen vertreten; 108 und 16 dagegen sind auch die Gewichtsverhältnisszahlen, in welchen sich Schwefel und Silber mit einander vereinigen.

Schematisch:

Schwefelwasserstoff { Schwefel . = 16, Wasserstoff = 1 }	= 17 Gewthle.	Schwefelsilber { Schwefel 16, Silber . 108 }	= 124 Gewthle.
Silber . . . . = 108	= 108 „	Wasserstoff . . . 1	= 1 „

Kennt man sonach das Gewichtsverhältniss, in welchem sich ein Element mit den übrigen verbindet, so *kennt man auch das Gewichtsverhältniss, in welchem sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten.*

Das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper mit einander verbinden, und in welchem sie sich vertreten, ist in der procentischen Zusammensetzung ausgesprochen. Die procentische Zusammensetzung ist aber nicht der einfachste Ausdruck dafür.

Dieses Gewichtsverhältniss ist in der sogenannten procentischen Zusammensetzung natürlich auch ausgesprochen. Die procentische Zusammensetzung aber ist, wie bereits oben angegeben wurde, nicht der *einfachste* Ausdruck dafür. Den einfachsten Ausdruck dafür erhält man, wenn man ein Element willkürlich = 1 setzt, und die Gewichtsmengen der übrigen Elemente damit vergleicht, welche sich mit diesem *einen* Gewichtstheile der angenommenen Einheit vereinigen.

Vergleicht man z. B., wie viele Gewichtstheile nachstehender Elemente sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigen, so findet man:

Mit Wasserstoff = 1 verbinden sich:

Sauerstoff	=	8	Gewthle.
Schwefel	=	16	„
Selen	=	39·7	„
Tellur	=	64	„
Chlor	=	35·5	„
Brom	=	80	„
Jod	=	127	„

u. s. w.

Diese Tabelle bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Zahlen 8, 16, 39·7, 64 u. s. w. drücken aus, dass sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff beziehungsweise 8, 16, 39·7, 64 Gewichtstheile Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur vereinigen; sie drücken aber auch das Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich diese Stoffe unter einander verbinden. Also 80 Brom verbinden sich mit 16 Schwefel, mit 8 Sauerstoff, mit 127 Jod u. s. w.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man ein Element als Einheit annimmt und vergleicht, welche kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sich mit dieser Einheit vereinigen, nennt man Verbindungsgewichte, und zwar deshalb, weil diese Zahlen das Gewichtsverhältniss anzeigen, in welchem sich die Elemente unter einander verbinden.

Verbindungsgewichte.

Die Einheit, von der man bei der Festsetzung der Verbindungsgewichte ausgeht, ist conventionell, d. h. sie beruht einzig und allein auf durch gewisse Zweckmässigkeitsgründe bestimmter Uebereinkunft. Durch solche Zweckmässigkeitsgründe hat man sich veranlasst gesehen, dem Wasserstoff die Zahl 1 zu geben, gerade so, wie man aus Zweckmässigkeitsgründen bei den specifischen Gewichtsangaben fester und flüssiger Körper das Wasser = 1 und bei den specifischen Gewichten der Gase den Wasserstoff = 1 setzt. Würde man bei der Festsetzung des specifischen Gewichtes der Körper dem Schwefel z. B. die Zahl 1 geben, so würden natürlich für die specifischen Gewichte der übrigen Körper ganz andere Zahlen sich ergeben; allein diese Zahlen hätten genau denselben Werth, wie die nun üblichen, sie würden genau in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie diese. Ebenso würde es an der Sache durchaus nichts ändern, wenn man bei der Festsetzung der Verbindungsgewichte nicht dem Wasserstoffe die Zahl 1, sondern dem Sauerstoffe z. B. die Zahl 100 gäbe, wie man es in der That theilweise früher gethan hat, indem man verglich, wie viel Gewichtstheile der verschiedenen Elemente sich mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff verbinden. Die Zahlen werden dadurch an und für sich ganz andere, allein ihr Verhältniss zu einander bleibt natürlich das gleiche. Ein Beispiel wird das vollkommen klar machen. Es verbinden sich mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff:

Bei der Feststellung der Verbindungsgewichte giebt man entweder dem Wasserstoff die Zahl 1, oder dem Sauerstoff die Zahl 100 (als Einheit).

Schwefel	=	200	Gewichtstheile,
Stickstoff	=	175	„
Kohlenstoff	=	75	„
Chlor	=	443·75	„
Kupfer	=	396·2	„
Blei	=	1293	„
Silber	=	1350	„
Quecksilber	=	1250	„
Jod	=	1587·5	„
Wasserstoff	=	12·5	„

Stellen wir damit die sich auf den Wasserstoff = 1 beziehenden Gewichtsmengen obiger Körper zusammen, so haben wir:

Sauerstoff = 100.			Wasserstoff = 1.		
Sauerstoff	=	100	Sauerstoff	=	8
Schwefel	=	200	Schwefel	=	16
Stickstoff	=	175	Stickstoff	=	14
Kohlenstoff	=	75	Kohlenstoff	=	6
Chlor	=	443·75	Chlor	=	35·5
Kupfer	=	396·2	Kupfer	=	31·7
Blei	=	1293	Blei	=	103·5
Silber	=	1350	Silber	=	108
Quecksilber	=	1250	Quecksilber	=	100
Jod	=	1587·5	Jod	=	127
Wasserstoff	=	12·5	Wasserstoff	=	1

Es verhält sich aber:

$$100 : 200 = 8 : 16$$
$$200 : 175 = 16 : 14$$
$$175 : 75 = 14 : 6$$
$$75 : 443{\cdot}75 = 6 : 35{\cdot}5$$
$$100 : 12{\cdot}5 = 8 : 1 \quad \text{u. s. w.}$$

Um die Verbindungsgewichte und ihre Bedeutung richtig zu verstehen, muss man sich daher immer daran erinnern, dass es reine Verhältnisszahlen sind, die von einer angenommenen Einheit abgeleitet wurden, und man muss die Einheit ferner kennen, auf die sie sich beziehen. Es ist sonach mit den Verbindungsgewichten genau derselbe Fall, wie mit den specifischen Gewichten, die ebenfalls unverständlich sind, wenn man nicht weiss, dass die Zahlen ausdrücken, um wie vielmal schwerer oder leichter ein Körper ist als Wasser, oder wenn es ein Gas ist, als Wasserstoffgas. Kaum anders ist es mit den Temperaturgraden. Wenn man nicht weiss, was 0° ist, kann man eine Temperaturangabe unmöglich verstehen.

Man hat früher die Verbindungsgewichte auch Aequivalente genannt, weil man annahm, dass sie in allen Fällen auch das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Elemente in Verbindungen ersetzen oder vertreten, dass sie in diesem Sinne daher gleichwerthig seien. Allein, wenn es gleich richtig ist, dass es sich in zahlreichen Fällen wirklich so verhält, wie denn in der That, um an die oben gegebenen Beispiele anzuknüpfen, 127 und 35,5 die Gewichtsverhältnisse ausdrücken, in welchen sich Jod und Chlor in ihren Verbindungen vertreten, so fällt doch in anderen Fällen der Begriff von Verbindungsgewicht und Aequivalent, wenn wir ihn scharf fassen, auseinander,

wie wir später entwickeln werden. Wir wollen daher den Ausdruck „äquivalent“ für nun vermeiden.

Nach dem bisher Mitgetheilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Elemente stets nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder giebt es nicht auch Fälle, wo zwei Elemente sich mit einander in mehreren Gewichtsverhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandtheile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältniss derselben bedingt wird?

Auch auf diese Frage giebt die Erfahrung genügende Antwort.

Gesetz der multiplen Proportionen.

III. Zwei Elemente können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher, so findet man stets, dass sie Multipla der Verbindungsgewichte nach einfachen Zahlen darstellen.

Man nennt dieses Gesetz das Gesetz der multiplen Proportionen, und drückt es auch wohl so aus, dass man sagt:

Nach demselben vereinigen sich die Körper nicht nur nach dem einfachen Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte, sondern auch nach Multiplen derselben.

Die Grundstoffe vereinigen sich mit einander nach ihren Verbindungsgewichten, oder nach Multiplen derselben.

Dieses Gesetz lässt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe erläutern. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoffe in nicht weniger als fünf Gewichtsverhältnissen zu fünf verschiedenen chemischen Verbindungen. Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs ist, wie aus obigen Beispielen erhellt, 14, und das des Sauerstoffs 8 (Wasserstoff = 1). Es verbinden sich nun:

14	Gewichtstheile	Stickstoff mit	8	Gewichtstheilen	Sauerstoff,
14	„	„ „	16	„	„
14	„	„ „	24	„	„
14	„	„ „	32	„	„
14	„	„ „	40	„	„

Jede dieser Verbindungen besitzt andere Eigenschaften. Betrachtet man nun aber die verschiedenen Gewichtsmengen Sauerstoff, welche sich mit einer und derselben Gewichtsmenge Stickstoff: mit 14 Gewichtstheilen Stickstoff, in den verschiedenen Verbindungen vereinigt finden, so zeigt es sich, dass diese Gewichtsmengen Sauerstoff zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse stehen; sie verhalten sich nämlich zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5; oder es verbinden sich 14 Gewichtstheile Stickstoff mit 8, mit zweimal 8, mit dreimal 8, mit viermal 8, endlich mit fünfmal 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Alle Gewichtsverhältnisse des Sauerstoffs in diesen Verbindungen sind also ganz einfach Multipla des

kleinsten (8). Ein Verbindungsgewicht = 14 Gewichtstheilen Stickstoff, kann sich daher mit 1, 2, 3, 4 und 5 Verbindungsgewichten Sauerstoff = (8, 2 × 8, 3 × 8, 4 × 8, 5 × 8) zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen.

So vereinigt sich auch das Eisen mit Sauerstoff in mehreren Gewichtsverhältnissen. Es vereinigen sich

28	Gewichtstheile	Eisen mit	8	Gewichtstheilen	Sauerstoff,
56	"	" "	24	"	"
84	"	" "	32	"	"
28	"	" "	24	"	"

Es vereinigen sich sonach 28 Gewichtstheile Eisen mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, 2 × 28 Gewichtstheile Eisen mit 3 × 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, 3 × 28 Gewichtstheile Eisen mit 4 × 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, endlich 28 Gewichtstheile Eisen mit 3 × 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. 28 und 8 stellen die kleinsten Gewichtsverhältnisse dar, in welchen sich Eisen und Sauerstoff mit einander verbinden: es sind die einfachen Verbindungsgewichte; alle übrigen Verhältnisse aber sind ganz einfach Multipla derselben, und verbinden sich sonach:

1	Verbindungsgewicht	Eisen mit	1	Verbindungsgewicht	Sauerstoff,
2	"	" "	3	"	"
3	"	" "	4	"	"
1	"	" "	3	"	"

Das Gesetz der multiplen Proportionen widerspricht sonach nicht nur nicht der Theorie der Verbindungsgewichte, sondern ist vielmehr eine weitere Bestätigung derselben, indem es lehrt, dass auch in den Fällen, wo zwei Elemente in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigt, verschiedene chemische Verbindungen bilden, sich also in mehr wie einem einzigen Gewichtsverhältnisse mit einander vereinigen: diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse stets einfache Multipla der Verbindungsgewichte, des einfachsten Gewichtsverhältnisses, sind.

Dieses Gesetz ist ohne Ausnahme. Wir kennen keine einzige chemische Verbindung, welche ihm nicht folgen würde, und ebenso wenig, wie wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt wären, welcher die Bestandtheile in veränderlichen, willkürlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebenso wenig dürften wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandtheile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Verbindungsgewichte, noch ein Vielfaches dieser Verbindungsgewichte ist und zwar ein Vielfaches in einfachen ganzen Zahlen. Ein Verbindungsgewicht des einen Elementes kann sich wohl mit 2 × 1, 3 × 1, 4 × 1 u. s. w. Verbindungsgewichten eines anderen vereinigen, nicht aber mit $1^1/_2$, $1^1/_3$, mit $2^3/_5$ u. s. w.

Die obigen Beispiele beziehen sich alle auf sogenannte Verbindungen erster Ordnung, d. h. auf Verbindungen von Elementen unter einander. Weiter oben wurde aber auseinandergesetzt, dass die Verbindungen erster Ordnung unter sich ebenfalls wieder Verbindungen eingehen können, dass sonach zusammengesetzte Körper sich mit anderen zusammengesetzten Körpern zu sogenannten Verbindungen zweiter Ordnung vereinigen (vergl. S. 34). In welchen Gewichtsverhältnissen verbinden sich nun diese?

IV. Zusammengesetzte Körper vereinigen sich mit anderen zusammengesetzten ebenfalls nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile, nach Verbindungsgewichten, in welchen sie sich auch in Verbindungen vertreten. Das Verbindungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers ist aber gleich der Summe der Verbindungsgewichte seiner Bestandtheile.

Das Verbindungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers erhält man durch Addition der Verbindungsgewichte seiner Bestandtheile.

Das Wasser z. B. ist ein zusammengesetzter Körper, eine chemische Verbindung, bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff und zwar:

1 Gewichtstheil	Wasserstoff
8 „	Sauerstoff
9 Gewichtstheile.	

Das Verbindungsgewicht, d. h. das Gewichtsverhältniss, in welchem sich das Wasser mit anderen Verbindungen vereinigt, ist 9, d. h. 8 + 1.

Das Kaliumoxyd ist eine Verbindung von 1 Verbindungsgewicht Kalium und 1 Verbindungsgewicht Sauerstoff. Es besteht sonach aus:

1 Verbindungsgewicht	= 39	Gewichtstheilen	Kalium
1 „	= 8	„	Sauerstoff
1 Verbindungsgewicht	= 47	Gewichtstheilen	Kaliumoxyd.

Wenn sich Kaliumoxyd mit Wasser vereinigt, so geschieht dies stets in dem Gewichtsverhältnisse von 47 Gewichtstheilen zu 9 Gewichtstheilen.

V. Wenn eine chemische Verbindung durch den galvanischen Strom zersetzt wird, so verhalten sich die in gleichen Zeiten abgeschiedenen Gewichtsmengen der Bestandtheile proportional ihren Verbindungsgewichten.

Auch das elektrolytische Gesetz entspricht der Theorie der Verbindungsgewichte.

Dieses Gesetz ist ein Theil des sogenannten elektrolytischen, von **Faraday** erschlossenen Gesetzes und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Die Gesetze von den chemischen Proportionen oder Verbindungsgewichten sind der Ausdruck reiner, durch vielfältige Beobachtung auf das

Vollständigste erhärteter Thatsachen. Sie sind das Resultat von vielen genauen Untersuchungen und Analysen, und es liegt daher in ihnen gar nichts Hypothetisches. Dessenungeachtet bedurfte es langer Zeit, bis diese Gesetze in ihrer gegenwärtigen Abrundung aus dem Schachte der Beobachtungen erschlossen waren, und damit der Grund zu einer mehr wissenschaftlichen Behandlung der Chemie gelegt wurde.

Theoretische Wichtigkeit der Lehre von den Verbindungsgewichten.

Die Theorie der Verbindungsgewichte fusst auf rein thatsächlichem Boden und begnügt sich damit, einzig und allein die gewichtliche Seite der chemischen Vorgänge ins Auge zu fassen. Sie steht aber in sehr naher Beziehung zu wichtigen Bestrebungen, mit Zuhülfenahme von Hypothese und Speculation diese Vorgänge tiefer zu begründen und, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen gleichzeitig umfassend, alle hier beobachteten Gesetzmässigkeiten aus elementaren Bedingungen mit Nothwendigkeit abzuleiten. Sie steht in sehr naher Beziehung zur atomistisch-molekularen Theorie, die wir erst dann entwickeln werden, wenn uns ein gewisses Material von Erfahrung zu Gebote stehen wird, und durch welche wir zu einer Reihe von den Verbindungsgewichten einigermaassen abweichender Zahlenausdrücke: den Atomgewichten, gelangen werden. Die Theorie der Verbindungsgewichte hat jedoch zuerst zu einer chemischen Zeichensprache geführt, die es dem Chemiker möglich machte, die gewichtliche Zusammensetzung der Verbindungen und ihre wechselseitigen Zersetzungen auszudrücken.

Chemische Symbole.

Man ist übereingekommen, jedem Grundstoffe ein Zeichen, ein sogenanntes Symbol zu geben, und hat dazu die oder den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennung gewählt. Dieses Symbol aber bedeutet dem Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets eine bestimmte Gewichtsmenge desselben und zwar bedeutete sie ihm früher ausschliesslich die als Verbindungsgewicht oder Aequivalent bezeichnete Gewichtsmenge, gegenwärtig aber meist die als Atomgewicht bezeichnete, in einigen Fällen mit dem ersteren zusammenfallende, in anderen aber davon abweichende, immerhin dazu aber in einem einfachen Verhältnisse stehende. So bedeutet O Sauerstoff (Oxygenium), aber zugleich 8 Gewichtstheile (Verbindungsgewicht), oder 16 Gewichtstheile (Atomgewicht) Sauerstoff; H Wasserstoff (Hydrogenium) und zwar 1 Gewichtstheil (Verbindungs- und Atomgewicht hier zusammenfallend), S Schwefel (Sulphur) und zwar 16 Gewichtstheile (Verbindungsgewicht), oder 32 Gewichtstheile (Atomgewicht); N Stickstoff (Nitrogenium), und zwar 14 Gewichtstheile (Verbindungs- und Atomgewicht hier zusammenfallend); Cl Chlor und zwar 35,5 Gewichtstheile u. s. f. Da nun die Salzsäure auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,5 Gewichtstheile Chlor enthält, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung der Salzsäure aus durch H Cl, die doppelte Menge, indem er vor diese Symbole 2 setzt, also 2 H Cl, die dreifache 3 H Cl, die sechsfache 6 H Cl u. s. w. Verbindet sich ein Element mit einem anderen in mehr als einem Verhältnisse, so drückte der Chemiker früher ausschliesslich von den Verbindungs-

gewichten ausgehend, dies aus, indem er zur Rechten des Symbols des Körpers, dessen Menge irgend ein Multiplum seines Verbindungsgewichtes beträgt, die Zahl setzte, welche dieses Multiplum ausdrückt. So bedeutete

Werth derselben für die Vereinfachung des Ausdrucks für chemische Verbindungen.

NO	$14 : 8$
NO_2	$14 : 8 \times 2$
NO_3	$14 : 8 \times 3$
NO_4	$14 : 8 \times 4$
NO_5	$14 : 8 \times 5$

Werden die Symbole im Sinne der neueren erst weiter unten zu erläuternden **Atomgewichte** benutzt, wo N 14 Gewichtstheile, O aber 16 Gewichtstheile bedeutet, so verwandeln sich die obigen Ausdrücke in die nachstehenden:

$$\begin{array}{lcl} N_2O & = 28 : 16 = & 14 : 8 \\ N\ O & = 14 : 16 = & 14 : 16 \\ N_2O_3 & = 28 : 48 = & 14 : 24 \\ N\ O_2 & = 14 : 32 = & 14 : 32 \\ N_2O_5 & = 28 : 80 = & 14 : 40 \end{array}$$

die aber, wie man sieht, auf die gleichen Gewichtsverhältnisse zurückführen.

Chemische Formeln.

Einen derartigen Ausdruck für eine chemische Verbindung nennt man eine **chemische Formel**. Es leuchtet ein, wie grosse Bequemlichkeit eine solche Ausdrucksweise darbietet. Sie enthebt uns der Nothwendigkeit, ganze Worte oder Zahlen auszuschreiben, und die procentische Zusammensetzung von Hunderten von chemischen Verbindungen im Gedächtnisse zu behalten, was auch geradezu unmöglich wäre; während es dagegen leicht ist, die Zeichen und ihre Bedeutung zu merken. Selbst wenn Einem eine Zahl nicht gerade gegenwärtig wäre, genügt ein Blick in eine Verbindungsgewichts- oder Atomgewichtstafel, um die ganze Bedeutung des Zeichens und der Formel zu verstehen.

Wenn wir z. B die Verbindungsgewichtsformel

$$NO_6H$$

betrachten, so sehen wir sogleich, dass sie eine Verbindung von 14 Gewichtstheilen Stickstoff, 6 × 8 Gewichtstheilen Sauerstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff bedeutet.

Formelgleichungen.

Die chemischen Formeln gestatten uns ferner, chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise in sogenannten Formelgleichungen auszudrücken. So haben wir z. B. weiter oben bei der Erläuterung der Wahlverwandtschaft (S. 35) angegeben, dass, wenn Zinnober (Schwefelquecksilber) und Eisen auf einander einwirken, sich Schwefeleisen bilde und Quecksilber frei werde. Viel kürzer wie dort drücken wir nun diesen Vorgang unter Zugrundelegung der Verbindungsgewichte durch folgende Formelgleichung aus:

$$HgS + Fe = FeS + Hg,$$

welche zugleich das Gewichtsverhältniss angiebt, in welchem die Zersetzung erfolgt. Da das Verbindungsgewicht des Quecksilbers = 100, das des Schwefels = 16, so ist das Verbindungsgewicht des Zinnobers (HgS) = 116; das des Eisens ist = 28.

$$\begin{array}{lll}
\text{Schwefelquecksilber} & \left\{\begin{array}{l} Hg = 100 \\ S \;\; = \;\; 16 \end{array}\right\} 116 & = \left.\begin{array}{l} Fe = \;\; 28 \\ S \;\; = \;\; 16 \end{array}\right\} 44 \text{ Schwefeleisen} \\
\text{Eisen} & \;\; Fe = \;\; 28 & \;\; Hg = 100 \quad \text{Quecksilber.} \\
\hline
 & \qquad 144 & \qquad 144
\end{array}$$

Man erfährt also aus obiger Formelgleichung, dass auf je 116 Pfd. Zinnober z. B., den man in Arbeit nimmt, je 100 Pfd. Quecksilber gewonnen werden, und dass man auf je 116 Pfd. Zinnober 28 Pfd. Eisen nehmen muss, welche man als 44 Pfd. Schwefeleisen wieder erhält.

Letztgewähltes Beispiel kann in gleicher Weise dazu dienen, die grosse praktische Bedeutung der Verbindungsgewichte zu erläutern.

Praktische Wichtigkeit der Lehre von den chemischen Proportionen.

Bei den Darstellungen chemischer Präparate, die alle auf einfachen oder reciproken Affinitätswirkungen beruhen, gestattet uns die Lehre von den chemischen Proportionen, das passendste Gewichtsverhältniss der Materialien, sowie die Ausbeute, d. h. die Menge eines Präparates, die durch einen gewissen chemischen Vorgang erhalten wird, in vorhinein zu berechnen, ein Umstand, der für die gewinnbringende Herstellung der technisch angewandten Chemikalien im chemischen Fabrikbetriebe von höchster Wichtigkeit ist. Da nämlich alle Zersetzungen und Verbindungen nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen erfolgen, so ergiebt jedes andere als das richtige Gewichtsverhältniss entweder eine schlechtere Ausbeute des Präparats, als sonst erhalten würde, oder es werden die Materialien rein verschleudert, da nur soviel von diesen zur Wirkung kommt, als den Verbindungsgewichten entspricht. Wenn man in obigem Beispiele, statt auf 116 Pfd. Zinnober 28 Pfd. Eisen zu nehmen, nur 20 Pfd. Eisen nimmt, so erhält man aus dem Zinnober nicht alles darin enthaltene Quecksilber, d. h. 100 Pfd., sondern nur 71·4 Pfd. ($28 : 100 = 20 : x = 71{\cdot}4$), und das übrige Quecksilber bleibt in den 33·2 Pfd. unzersetzten Zinnobers, welche noch 28·6 Pfd. Quecksilber enthalten. Nehmen wir aber mehr Eisen wie 28 Pfd., so kommt das plus nicht zur Wirkung, es ist rein überflüssig.

Ein in der Medicin sehr wichtiges und kostspieliges Quecksilberpräparat ist der sogenannte Calomel, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Chlor, zusammengesetzt nach der Formel:

$$Hg_2Cl$$

Man erhält diese Verbindung, indem man eine andere Verbindung des Quecksilbers mit Chlor: den sogenannten Sublimat, dessen Formel

$$HgCl$$

ist, mit Quecksilber sublimirt. Indem nämlich der Sublimat noch ein Verbindungsgewicht Quecksilber aufnimmt, verwandelt er sich in Calomel. Der Vorgang wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$HgCl + Hg = Hg_2Cl$$

Da nun das Verbindungsgewicht des Quecksilbers = 100 und jenes des Chlors = 35·5 ist, so verwandeln sich 135·5 Gewichtstheile Sublimat durch Aufnahme von 100 Gewichtstheilen Quecksilber in 235·5 Gewichtstheile Calomel. Bei der Darstellung dieses Präparats im Grossen wird man daher nur dann mit Vortheil arbeiten können, wenn man diese Gewichtsverhältnisse sich zur Richtschnur nimmt, denn man erhält auf diese Weise die grösstmögliche Ausbeute, und die ganze Menge der angewandten Materialien kommt zur Wirkung. Hält man dieses Verhältniss nicht inne und nimmt z. B. auf 135·5 Pfd. Sublimat nicht 100, sondern 40 Pfd. Quecksilber, so wird nur eine diesen 40 Pfd. Quecksilber entsprechende Menge von Sublimat in Calomel verwandelt, nämlich 54·2 Pfd. $(100 : 135{\cdot}5 = 40 : x = 54{\cdot}2)$, und die übrige Menge des Sublimats, 81·3 Pfd., bleibt unzersetzt; nehmen wir ferner auf 135·5 Pfd. Sublimat statt 100 Pfd. Quecksilber z. B. 183 Pfd., so gehen 83 Pfd. rein verloren, sie kommen nicht zur Realisation, es ist gerade so, wie wenn wir diese Menge Quecksilber weggeworfen hätten.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, dass die Lehre von den chemischen Proportionen nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von höchster Wichtigkeit geworden ist, sondern auch eine der Hauptlehren der angewandten Chemie darstellt und für die Praxis von eben so grosser Bedeutung ist wie für die Theorie.

Nachstehende Tabelle enthält die Symbole, Verbindungsgewichte und Namen der sogenannten Grundstoffe oder Elemente, wie und so weit sie gegenwärtig festgestellt sind.

Verbindungsgewichte der Grundstoffe, H = 1, und O = 100 angenommen.

Verbindungsgewichte der Grundstoffe.

Name.	Symbol.	H = 1.
Sauerstoff	O	8
Schwefel	S	16
Selen	Se	39·7
Tellur	Te	64
Stickstoff	N	14
Phosphor	P	31
Arsen	As	75
Antimon	Sb	122

Name.	Symbol.	H = 1.
Chlor	Cl	35·5
Brom	Br	80
Jod	J	127
Fluor	Fl	19
Kohlenstoff	C	6
Bor	B	11
Kiesel	Si	14
Kalium	K	39
Rubidium	Rb	85·5
Caesium	Cs	133
Natrium	Na	23
Lithium	Li	7
Baryum	Ba	68·5
Strontium	Sr	43·75
Calcium	Ca	20
Magnesium	Mg	12
Aluminium	Al	13·7
Beryllium	Be	4·7
Yttrium	Y	34
Erbium	E	56·3
Zirconium	Z	44·8
Thorium	T	115
Lanthan	La	45
Didym	D	47
Cerium	Ce	45·6
Mangan	Mn	27·5
Chrom	Cr	26
Uran	U	60
Eisen	Fe	28
Nickel	Ni	29
Kobalt	Co	29·5
Zink	Zn	32·6
Kadmium	Cd	56
Indium	In	37·9
Zinn	Sn	59
Titan	Ti	25
Wismuth	Bi	210
Kupfer	Cu	31·7
Blei	Pb	103·5
Thallium	Tl	204
Quecksilber	Hg	100
Silber	Ag	108
Palladium	Pd	53·5
Ruthenium	Ru	52·2
Rhodium	R	52·2
Platin	Pt	98·7
Iridium	Ir	98·7
Gold	Au	196·7
Osmium	Os	99·71
Wolfram	W	92
Molybdän	Mo	48
Vanadium	V	51·3
Tantal	Ta	182
Niobium	Nb	94
Wasserstoff	H	1

Räumliche Gesetzmässigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen.

Gasförmige Körper verbinden sich auch nach bestimmten einfachen Raumverhältnissen.

Wenn sich gasförmige Körper mit einander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten, einfachen Raum- oder Volumverhältnissen.

Bei der Vereinigung zweier Gase stehen die Volumina derselben in einfachem Zahlenverhältnisse, und auch das Volumen der durch die Vereinigung entstandenen gasförmigen Verbindung steht in einem einfachen rationalem Verhältnisse zu der Summe der Volumina der in Verbindung getretenen Gase.

Dieses Gesetz gilt für alle Gase, für die einfachen wie für die zusammengesetzten, für die permanenten wie für die coërciblen.

Das Volumen einer gasförmigen chemischen Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

Das Volumen einer, durch chemische Vereinigung von Gasen entstandenen, gasförmigen Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

Beispiele werden diese allgemeinen Sätze klarer machen. Wenn sich Wasserstoffgas mit Chlorgas zu Chlorwasserstoffgas vereinigt, so vereinigen sich stets 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Wenn sich ferner Stickstoffgas mit Sauerstoffgas zu Stickstoffoxydgas verbindet, so vereinigen sich stets 1 Vol. Stickstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Stickstoffoxyd. In diesen Fällen ist also das Volumen der Verbindung gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Wenn sich dagegen Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasserdampf vereinigt, so vereinigen sich stets 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, und das Volumen der Verbindung des Wasserdampfs beträgt dann nicht 3 Volumina, sondern nur 2 Volumina. Es hat, wie man sich ausdrückt, Condensation stattgefunden. In ähnlicher Weise vereinigen sich 2 Vol. Stickstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Stickstoffoxydul; 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniakgas.

Im Allgemeinen ergeben sich für die Volumverhältnisse gasförmiger Verbindungen folgende Gesetzmässigkeiten:

1. Vereinigen sich zwei einfache Gase zu gleichen Volum- oder Raumtheilen, so ist das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volumina der in Verbindung getretenen Gase.

2. Vereinigen sich zwei Gase in dem Volumverhältniss von 2 : 1, so beträgt das Volumen der Verbindung $^2/_3$ von der Summe der Volumina der Bestandtheile, d. h. 3 Volumina verdichten sich zu 2 Vol.

Die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase drücken zugleich die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Gase verbinden. Die Volumina stehen sonach in nächster Beziehung zu den Verbindungsgewichten.

Da die Gase, wie alle Körper, sich auch nach bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, so ist klar, dass die Volumina der sich verbindenden Gase zu den Verbindungsgewichten derselben in enger Beziehung stehen müssen. Da z. B. das Wasser aus 1 Verbindungsgewicht Wasserstoff und 1 Verbindungsgewicht Sauerstoff besteht, sich aber dem Raume nach 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasserdampf vereinigen, so ist klar, dass 1 Verbindungsgewicht Wasserstoff 2 Vol. und 1 Verbindungsgewicht Sauerstoff 1 Vol., das Verbindungsgewicht des Wassers aber 2 Vol. Wasserdampf entsprechen muss. Es muss sich sonach das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoff zu dem Gewichte von 1 Vol. Sauerstoff verhalten, wie das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs zu dem des Sauerstoffs, d. h. wie 1 : 8 und die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoff- und Sauerstoffgas würden in dem Verhältnisse von 0·5 : 8 oder von 1 : 16 stehen.

In der That drücken die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase zugleich die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Gase mit einander verbinden, wie wir weiter unten ausführlich entwickeln werden.

Von den Eigenschaften der Körper, die zu ihrer Erkennung und Charakteristik dienen.

Von den Kennzeichen der Körper.

Die Körper erkennt man an ihren Eigenschaften. Um die Wiedererkennung eines einmal aufgefundenen Körpers zu ermöglichen, müssen seine charakteristischen, d. h. diejenigen seiner Eigenschaften festgestellt und beschrieben werden, durch welche er sich von anderen Körpern vorzugsweise unterscheidet. Die Ermittelung aller Eigenschaften eines Körpers ist stets die Aufgabe, die der Naturforscher sich stellt, wenn er einen neuen Körper aufgefunden hat; allein zur Wiedererkennung eines schon bekannten dienen immer vorzugsweise gewisse, besonders charakteristische Eigenschaften.

Chemische Kennzeichen.

Die Eigenschaften, die zur Erkennung und Charakteristik chemischer Verbindungen dienen, sind vor Allem solche, welche sich auf das chemische Verhalten und die chemische Zusammensetzung beziehen, sonach chemische, und von ihnen wird im Verlaufe dieses Werkes natürlich insbesondere die Rede sein; aber es dienen dazu auch solche Eigenschaften, die sich auf die äussere Erscheinung, auf das physikalische Verhalten beziehen: physikalische Kennzeichen.

Physikalische Kennzeichen.

Die physikalischen Kennzeichen sind:

a. Kennzeichen der Gestalt: Krystallisation, Amorphie, Cohärenz, Structur, Spaltbarkeit, Bruch (Aussehen der Bruchflächen), Härte, Sprödigkeit, Geschmeidigkeit, Dehnbarkeit, Elasticität;

b. optische Eigenschaften: Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit, Lichtbrechung, Lichtschein, Fluorescenz, Phosphorescenz, Dichroismus;

c. Kennzeichen der Schwere: specifisches Gewicht;

d. elektro-magnetische Eigenschaften: Leitungsfähigkeit, Stellung in der elektro-magnetischen Reihe, magnetischer Zustand;

e. organoleptische Charaktere: Geschmack, Geruch, Anfühlen (Einwirkung auf den Tastsinn);

f. solche Charaktere, die sich auf den Aggregatzustand und seine Aenderung beziehen: Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Erstarrungs-, Verdichtungstemperatur.

Von einigen dieser Eigenschaften, wie vom specifischen Gewichte und von der Aenderung des Aggregatzustandes ist schon ausführlich die Rede gewesen; die Beschreibung der übrigen fällt mehr oder weniger vollständig in das Gebiet der Physik.

Es wird daher genügen, hier nur einige Verhältnisse der Gestalt ins Auge zu fassen, die für die Chemie eine hervorragende Bedeutung besitzen.

Von den Krystallen.

Sehr viele gleichartige Körper, seien es Elemente oder chemische Verbindungen, besitzen die Fähigkeit, wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen übergehen, regelmässige, bestimmten Symmetriegesetzen entsprechende Gestalten anzunehmen, die von ebenen, unter bestimmten Winkeln sich schneidenden Flächen begrenzt sind. **Krystall und Krystallisation.**

Einen so regelmässig gestalteten Körper, der eine bestimmte geometrische Form besitzt, nennen wir einen Krystall.

Körper, die die Fähigkeit besitzen, regelmässige Gestalt anzunehmen, heissen krystallisirbare oder krystallisationsfähige, und den Vorgang der Ausscheidung gelöster oder feurig-flüssiger, d. h. geschmolzener Körper in regelmässigen Gestalten, nennen wir Krystallisation.

Die Bildung von Krystallen, die Krystallisation, erfolgt zuweilen auch bei festen Körpern, die vorher nicht krystallisirt waren, also ohne Aenderung des Aggregatzustandes; am häufigsten aber beim Uebergange der Körper aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustande in den festen. Dieser Uebergang gasförmiger oder flüssiger Körper in den festen Zustand kann aber durch alle diejenigen Momente bewirkt werden, welche die Attractionskraft der Moleküle steigern, sonach durch Erniedrigung der Temperatur und erhöhten Druck. Dies gilt namentlich von den

coërciblen Gasen, den Dämpfen und geschmolzenen festen Körpern. Wenn ein fester Körper durch Hitze in Dampf verwandelt ist und der Dampf wird abgekühlt, so verdichtet sich derselbe zu dem ursprünglichen festen Körper und, wenn dieser krystallisirbar ist, zu Krystallen. In gleicher Weise erhalten wir Krystalle, wenn ein geschmolzener, d. h. durch Hitze flüssig gewordener Körper durch Abkühlung allmählich wieder erstarrt.

Wenn dagegen der krystallisirbare Körper dadurch flüssig geworden ist, dass man ihn in einem Lösungsmittel, z. B. in Wasser, gelöst hat, so erfolgt die Ausscheidung, d. h. die Krystallisation, erst dann, wenn man die Ursache seines flüssigen Zustandes: das Lösungsmittel, entfernt. Dies geschieht, wenn das Lösungsmittel flüchtig ist, durch Verdampfen. War es vorzugsweise die Wärme, welche den festen Körper in grösserer Menge in einer Flüssigkeit löslich machte, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung gewöhnlich ein Theil des festen Körpers in Krystallen aus, der bei der erniedrigten Temperatur nicht mehr völlig aufgelöst bleiben kann. War dagegen die Lösung ohne Mithülfe von Wärme bereitet, so erfolgt die Ausscheidung erst, wenn soviel des Lösungsmittels durch Verdampfen entfernt ist, dass das noch zurückbleibende nicht mehr hinreicht, um die ganze Menge des Körpers gelöst zu erhalten.

Auch dadurch endlich kann man die Ausscheidung eines festen Körpers aus seiner Auflösung bewirken, dass man das Lösungsmittel durch einen anderen Stoff entzieht. Gyps z. B. in Wasser aufgelöst scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Weingeist zusetzt, in welchem der Gyps unlöslich ist.

Mutterlauge und Decrepitationswasser.

Wenn ein Theil eines festen, in einer Flüssigkeit gelöst gewesenen Körpers aus derselben zum Theil oder ganz herauskrystallisirt, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, die Mutterlauge genannt wird. Aus dieser kann, wenn nicht die ganze Menge des Körpers auskrystallisirt ist, durch weiteres Verdunsten eine abermalige Krystallisation, unter Umständen eine dritte u. s. w., erhalten werden. Von dieser Flüssigkeit: der Mutterlauge, werden aber häufig, namentlich wenn das Krystallisiren rasch erfolgt, in den Krystallen selbst veränderliche Mengen eingeschlossen; dieses in den Krystallen mechanisch eingeschlossene Wasser heisst Verknisterungs- oder Decrepitationswasser, und ist Ursache, dass derartige Krystalle beim Erhitzen verknistern oder decrepitiren, d. h. durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe zersprengt werden. Von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser ist aber das Krystallwasser wohl zu unterscheiden, welches mit dem krystallisirenden Körper im Momente seiner Ausscheidung sich chemisch verbindet, und von dem weiter unten ausführlicher die Rede sein wird.

Eine allgemeine Regel bei der Krystallisation ist es, dass, je langsamer dieselbe stattfindet, je langsamer der flüssig gemachte Stoff in den festen Aggregatzustand zurückkehrt, und je ruhiger die Flüssigkeit steht, desto grössere und deutlichere Krystalle sich bilden. Je schneller man

dagegen erkaltet, oder das Lösungsmittel entzieht, und je mehr die Flüssigkeit bewegt wird, desto mehr, aber desto undeutlichere und kleinere Krystalle bilden sich: gestörte Krystallisation. Gestörte Krystallisation.

Jede Krystallbildung ist mit Wärmeentwickelung verbunden, in einzelnen Fällen auch mit Lichtentwickelung.

Die bei chemischen Grundstoffen und Verbindungen beobachteten Krystallformen sind ausserordentlich mannigfaltig, sie gehen in die Tausende. Alle diese Formen aber lassen sich auf wenige Grundformen und Gruppen, auf sogenannte Krystallsysteme, zurückführen, deren nähere Entwickelung der Krystallographie zufällt.

Das gegenwärtig so ziemlich allgemein angenommene System fasst sämmtliche Krystallformen in sechs Hauptgruppen oder Krystallsysteme zusammen, indem es dabei von dem Verhältnisse der Lineardimensionen der Krystalle: der Axen, ausgeht. In jeder Gruppe lassen sich nach diesen Principien alle Formen auf gewisse Grundgestalten zurückführen. Die Krystalle werden begrenzt von Ebenen oder Flächen. Durch die Vereinigung zweier Flächen unter einem Winkel entsteht eine Kante, durch Zusammentreten von drei oder mehreren Flächen in einem Punkte entsteht eine Ecke. Unter Axen versteht man bei Krystallen die geraden Linien, welche man sich von einer Ecke, oder von der Mitte einer Fläche oder Kante durch den Krystallmittelpunkt nach den gegenüberstehenden, gleichnamigen Theilen gezogen denkt. Krystallsysteme.

In dem Mittelpunkte des Krystalles schneiden sich sämmtliche Axen entweder unter rechten oder unter schiefen Winkeln. Hierauf, sowie auf der verschiedenen Länge der Axen beruht die Aufstellung der verschiedenen Krystallsysteme. Man unterscheidet zwischen Haupt- und Nebenaxen. Hauptaxe nennt man gewöhnlich diejenige, die keine analoge im Axensysteme hat. Sie ist meist auch die längste.

Die aus diesen Verhältnissen abgeleiteten sechs Krystallsysteme sind I. das reguläre System, II. das quadratische System, III. das hexagonale System, IV. das rhombische System, V. das monokline System, VI. das trikline System.

Die nähere Beschreibung, Entwickelung und mathematische Begründung der Krystallsysteme ist in den Hand- und Lehrbüchern der Krystallographie nachzusehen.

Die Krystallographie ist eine für die Mineralogie unentbehrliche Hülfswissenschaft; sie ist aber auch für die Chemie in hohem Grade wichtig, da die Krystallform keine zufällige, sondern eine wesentliche Eigenschaft der Körper ist und zu ihrer Zusammensetzung in nächster Beziehung steht. Wir bemerken nämlich, dass eine und dieselbe Substanz, unter gleichen Umständen, bei der jedesmaligen Krystallisation eine gleiche Krystallform annimmt, so dass die letztere als ein sehr wichtiges Kennzeichen zur Charakterisirung der Körper, und als ein Mittel erscheint, sie von einander zu unterscheiden. Wichtigkeit der Krystallographie und der Krystallformen für den Chemiker.

Ein und derselbe Körper krystallisirt gewöhnlich in bestimmten Krystallformen, die alle demselben Systeme entsprechen.

Ein und derselbe Körper kann zwar in verschiedenen Krystallformen krystallisiren, allein diese verschiedenen Formen gehören dann in der Regel einem und demselben Krystallsysteme an und lassen sich von gemeinschaftlichen Grundformen ableiten. So krystallisirt der Bleiglanz in mehr als zehn Krystallformen, welche aber alle dem I., dem tesseralen Systeme angehören und auf die Grundformen dieses Systems, auf den Würfel und das reguläre Octaëder zurückzuführen sind. Beim Kalkspath kommen sogar mehrere hundert verschiedene Krystallformen vor, deren Grundform aber immer ein stumpfes Rhomboëder des hexagonalen (III.) Systems ist.

Diese Regel erleidet jedoch gewisse Ausnahmen, indem einige Körper unter gewissen Umständen auch in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren fähig sind (s. unten).

Die Bestimmung der Krystallform eines Körpers ist ein sehr wesentliches Moment seiner Beschreibung. Dieselbe bietet aber zuweilen nicht geringe Schwierigkeiten dar. Bei den irregulären Systemen sind oft lediglich die grösseren oder geringeren Winkelverschiedenheiten der Krystalle das Unterscheidende, und insofern sind Winkelmessungen zur Constatirung der Identität der Krystallform häufig unerlässlich.

Die genaue Bestimmung der Krystallform durch Winkelmessungen geschieht mittelst eigener Instrumente, der sogenannten Goniometer.

Heteromorphie. Polymorphie.

Heteromorphie.

Unter dieser Bezeichnung versteht man die oben bereits angedeutete Eigenschaft gewisser Körper, unter Umständen in Formen zu krystallisiren, die sich nicht von einem Krystallsysteme ableiten lassen, sondern verschiedenen Krystallsystemen angehören. Solche Körper nennt man heteromorphe oder polymorphe.

Dimorphie.

Dimorph nennt man einen Körper, der in Formen krystallisiren kann, die zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören; trimorph einen solchen, der in drei Krystallsystemen krystallisirt. So ist der Schwefel dimorph, er krystallisirt in Formen, welche dem V. Krystallsysteme und in solchen, welche dem IV. angehören. So ist der kohlensaure Kalk dimorph; das schwefelsaure Nickeloxydul aber ist trimorph, es tritt in rhombischen, quadratischen und monoklinen Krystallformen auf.

Die Heteromorphie findet nur dann statt, wenn die Umstände, unter welchen die Krystallisation erfolgt, verschiedene sind.

Die Heteromorphie ist, wie schon erwähnt, eine Ausnahme von der Regel, nach welcher die Körper auf ein Krystallsystem reducirbare Formen zeigen. Diese Ausnahme findet aber immer nur dann statt, wenn die Verhältnisse, unter welchen die Krystallisation erfolgt, verschiedene sind; wenn z. B. die Temperaturen, die Lösungsmittel u. s. w. andere sind.

Woher die Erscheinung der Heteromorphie kommt, ist noch nicht ausgemittelt. Einen hervorragenden Einfluss scheint dabei die Temperatur auszuüben.

Isomorphie.

Sowie es Fälle giebt, wo ein und derselbe Körper in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren vermag, so giebt es auch umgekehrt solche, wo verschiedene Körper nicht allein in gleichen Krystallsystemen, sondern auch in nahezu oder absolut gleichen Krystallsystemen krystallisiren.

Isomorphie.

Solche Körper, welche die Eigenschaft zeigen, in gleichen oder so nahe übereinstimmenden Krystallformen desselben Systems zu krystallisiren, dass die Unterschiede in den absoluten Werthen ihrer Winkel ausserordentlich gering sind, nennt man isomorph, und die Erscheinung selbst Isomorphie.

Man versteht darunter die Eigenschaft chemisch-differenter Körper, in gleichen Krystallformen zu krystallisiren.

Ein näheres Studium dieser Erscheinung hat ergeben, dass zusammengesetzte Körper, d. h. chemische Verbindungen, welche isomorph sind, auch eine analoge chemische Zusammensetzung besitzen, und dass sonach die Krystallform in einer sehr innigen Beziehung zur chemischen Zusammensetzung steht. Die Krystallform erscheint aber weniger abhängig von der chemischen Natur der Bestandtheile, als vielmehr von ihren Gewichtsmengen und von der relativen Stellung, der Gruppirung dieser Bestandtheile.

Es hat sich ferner ergeben, dass solche Substanzen von verschiedener chemischer Natur, aber analoger, correspondirender Zusammensetzung, d. h. also Stoffe, welche eine gleiche Anzahl in gleicher Weise verbundener Verbindungsgewichte ihrer Bestandtheile enthalten und gleiche Krystallform besitzen, sich auch in Verbindungen gegenseitig vertreten, ersetzen, austauschen können, ohne dass die Krystallform der Verbindung dadurch eine andere wird.

Einem gleichen Typus der Zusammensetzung entspricht gleiche Krystallform.

So lässt sich die Zusammensetzung des Alauns in nachstehender Verbindungsgewichtsformel ausdrücken:

$$2\,(Al_2O_3)\ 3\,(S_2O_6)\ .\ 2\,(KO)S_2O_6 + 48\ Aq.;$$

er besteht aus einer Verbindung von Thonerde: Al_2O_3, mit Schwefelsäure: S_2O_6, und von Kaliumoxyd: KO, mit Schwefelsäure, und 48 Verb.-Gew. sogenanntem Krystallwasser.

Der Thonerde, Al_2O_3, sind aber isomorph:

Eisenoxyd	Fe_2O_3,
Chromoxyd	Cr_2O_3,
Manganoxyd	Mn_2O_3;

wie man sieht, Verbindungen, die genau denselben Typus der Zusammensetzung zeigen, gleichviel Verbindungsgewichte ihrer Bestandtheile in gleicher Weise vereinigt enthalten. Alle diese Verbindungen können die Thonerde im Alaun vertreten oder ersetzen, ohne dass die Krystallform desselben sich ändert, und die Verbindungen:

$$2\,(Fe_2O_3)\ 3\,(S_2O_6)\ .\ 2\,(KO)\ S_2O_6 + 48\ Aq. = \text{Eisenalaun},$$
$$2\,(Cr_2O_3)\ 3\,(S_2O_6)\ .\ 2\,(KO)\ S_2O_6 + 48\ Aq. = \text{Chromalaun},$$
$$2\,(Mn_2O_3)\ 3\,(S_2O_6)\ .\ 2\,(KO)\ S_2O_6 + 48\ Aq. = \text{Manganalaun},$$

zeigen genau dieselben Krystallformen wie der gewöhnliche Alaun.

Isomorphe Körper vermögen sich in Verbindungen zu vertreten ohne Aenderung der Krystallform.

Zum Begriff der Isomorphie genügt sonach nicht die übereinstimmende Krystallform verschiedener Körper, sondern es gehört dazu auch das Vermögen dieser Körper sich gegenseitig zu vertreten, zu ersetzen in Verbindungen, deren Krystallform dadurch sich nicht ändert. Die Isomorphie, deren Gesetzmässigkeit zunächst von Mitscherlich begründet wurde, ist für die theoretische Entwickelung der Chemie von höchster Wichtigkeit geworden.

Amorphie.

Amorphie.

Unter Amorphie oder Amorphismus versteht man denjenigen Zustand fester Körper, in welchem ihnen nicht nur die äussere Krystallform abgeht, sondern auch bis auf ihre kleinsten, wahrnehmbaren Theilchen jede regelmässige krystallinische Gestaltung oder Textur. Es giebt nämlich Körper, die, obgleich auf den ersten Blick ohne bestimmte, regelmässige Form, bei näherer, unter Umständen mittelst des Mikroskopes stattfindender Betrachtung ihrer kleinsten Theile, sich aus ganz kleinen, oft nur unvollkommen ausgebildeten Kryställchen bestehend erweisen, die ein scheinbar formloses Aggregat bilden und an den Bruchflächen des Körpers ein körniges Aussehen veranlassen. Bei anderen dagegen lässt sich auch mittelst der stärksten Vergrösserungsgläser keine irgendwie regelmässige Gestaltung ihrer kleinsten Theile nachweisen; solche Substanzen zeigen keinen körnigen, sondern einen sogenannten muschligen Bruch, keine Spaltbarkeit nach bestimmten Richtungen, keine doppelte Strahlenbrechung. Man nennt sie amorph.

Ein und derselbe Körper kann unter Umständen bald amorph, bald krystallisirt sein.

Je nach Umständen ist ein und derselbe Körper bald krystallisirt und bald amorph, so dass die Amorphie keine ausschliessliche Eigenthümlichkeit der Körper ist; doch haben gewisse Substanzen eine grössere Neigung zur Krystallisation und andere zum amorphen Zustande. Wieder andere kennt man nur in einem von diesen Zuständen. So kennt man den Kohlenstoff in krystallisirtem und amorphem Zustande, ebenso den Schwefel, den Phosphor, die arsenige Säure und andere Körper, während das Gummi z. B. nur amorph bekannt ist.

Der amorphe Zustand der Körper kann durch Schmelzung, Abdampfen der Lösung und Fällung hervorgerufen werden. Alle Körper, die nach dem Schmelzen amorph erstarren, zeigen geschmolzen einen zähen Fluss, und bleiben nach dem Erkalten gewöhnlich durchsichtig und glasartig; während diejenigen Körper, welche beim Erstarren krystallinische Textur annehmen, nach dem Erkalten trübe und undurchsichtig werden. Sehr merkwürdig ist es, dass gewisse amorphe Substanzen zuweilen von selbst, ohne alles Zuthun, allmählich in den krystallisirten Zustand übergehen. Auch hierbei bemerkt man mitunter ein Undurchsichtigwerden des vorher durchsichtigen Körpers.

Allotropie.

Allotropie nennt man die bisher noch vollkommen unerklärte Eigenthümlichkeit gewisser Elemente, in verschiedenen Zuständen ganz abweichende Eigenschaften zu zeigen, so dass sie, wenn man von ihrem inneren Wesen absieht, als ganz verschiedene Körper erscheinen. So zeigt der Kohlenstoff die Erscheinung der Allotropie; das einemal tritt er als Diamant, das anderemal als gewöhnliche Kohle auf. Die Eigenschaften dieser allotropischen Modificationen sind so verschieden, dass man nur aus der vollkommenen Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, erkennt, dass sie beide dem inneren Wesen nach Kohlenstoff sind. Ein ähnliches Beispiel von Allotropie bietet der Phosphor dar. Allotropie

Von den Begriffen der Isomerie, Metamerie und Polymerie wird im zweiten Bande die Rede sein.

ERSTER THEIL.

METALLOIDE.

Die Elemente theilt man gewöhnlich in zwei Gruppen ein, von welchen die eine die **Metalloide** oder **Ametalle**, die andere die **Metalle** umfasst.

Eintheilung der Grundstoffe in Metalloide und Metalle.

Zu den ersteren zählt man alle diejenigen Grundstoffe, welchen die charakteristischen Merkmale der Metalle abgehen. Die vorzugsweise charakteristischen Merkmale der Metalle aber sind: ein eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), wie ihn z. B. Silber und Gold zeigen, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten.

Zu den Metalloiden oder Ametallen (von *α* privativ.) zählt man folgende Grundstoffe:

Sauerstoff	Antimon
Wasserstoff	Chlor
Stickstoff	Brom
Schwefel	Jod
Selen	Fluor
Tellur	Kohlenstoff
Phosphor	Bor
Arsen	Silicium.

Die Eintheilung in Metalloide und Metalle ist keine streng wissenschaftliche, weil scharfe Unterschiede zwischen beiden Gruppen keineswegs überall bestehen, vielmehr einzelne Grundstoffe vermöge ihrer Eigenschaften ebenso gut zu den Metalloiden gezählt werden können, wie zu den Metallen; sie ist ausserdem eine sehr schwankende, weil sie auf keinem klaren Principe, sondern auf mehr äusserlichen und wenig constanten Merkmalen fusst, dessenungeachtet aber folgen wir ihr in diesem Buche, da die Zeit für ein rationelleres Eintheilungsprincip uns noch nicht gekommen scheint, und diese Eintheilung bisher immer noch die übliche, überdies praktisch bequem ist.

Sauerstoff. *Oxygenium.*

Symbol: O. Verbindungsgewicht = 8. Atomgewicht: Θ = 16. Molekulargewicht: ΘΘ = 32. Volumgewicht (specif. Gew., Wasserstoff = 1) 16. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) 1·108. Absolutes Gewicht: 1000 Cubikcentimeter bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand wiegen 1·4336 Grm. = 16 Krith (1 Krith = 0·0896 Grm., dem Gewichte von 1000 C. C. Wasserstoffgas).

Der Sauerstoff ist ein luftförmiger Körper, d. h. ein Gas und zwar ein permanentes Gas, ein solches, welches bisher noch nicht flüssig oder

Eigenschaften.

Permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas.

fest gemacht, verdichtet werden konnte. Die äusseren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres specifisches Gewicht als diese; denn setzen wir das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1·108. Ferner ist sein Lichtbrechungsvermögen geringer, als das der atmosphärischen Luft, und verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0·86161 : 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äusseren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äusseren Sinne wirken. Davon, dass zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen, mit der Mündung nach oben gekehrt, unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maasse, wie die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleergepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, ohne dass daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare Körper brennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzerer Zeit und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

So wenig sich der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch seine äusseren Charaktere unterscheidet, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen nämlich darin viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwickelung, als in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspahn bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von Statten, und der Spahn wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Spahn wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, dass er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, und bringt ihn dann abermals in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Aehnlich verhält sich ein Kerzchen, welches man angezündet an einem am Ende umgebogenen Drahte in die Flasche senkt; es verbrennt mit glänzendem Lichte und wird sehr rasch verzehrt. Bläst man es aus und führt es dann rasch wieder in die Flasche ein, so entflammt es sich ebenfalls von selbst wieder. Jedermann kennt die charakteristische, an jedem angezündeten Schwefelfaden zu beobachtende blassblaue Flamme des brennenden Schwefels. Zündet man aber etwas Schwefel an, der sich in einem eiser-

nen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt man das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer sehr schönen, lasurblauen Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoffe mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht, oder nur bei sehr hoher Temperatur brennen. So z. B. Eisen. Wir können einen Eisendraht so lange wir wollen in eine Flamme halten und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine Uhrstahlfeder, gehörig erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen, indem das Ende des Drahtes oder der Stahlfeder zu einer glühenden Kugel schmilzt, die, wenn sie zu schwer wird, abfällt, während nun der übrige Draht fortfährt, weiter zu brennen u. s. f. Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen;

Das Sauerstoffgas ist athembar, d. h. es kann ohne Nachtheil eingeathmet werden. Bringt man kleine Thiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so athmen sie darin gerade so, wie in gleich grossen mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wurde der Sauerstoff früher auch wohl Lebensluft genannt. Das Blut solcher Thiere findet man viel heller roth gefärbt. Sauerstoff ertheilt überhaupt dem Blute, auch wenn er damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe. es ist respirabel,

In Wasser ist der Sauerstoff sehr wenig löslich, und kann daher auch über Wasser aufgefangen und aufbewahrt werden. in Wasser kaum löslich.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist der verbreitetste unter den Grundstoffen auf der Erde und macht ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes der Erde aus. In freiem, d. h. unverbundenem Zustande findet er sich in der Natur nur in der atmosphärischen Luft, in der dem Gewichte nach 23 Proc. Sauerstoff enthalten sind. An andere Grundstoffe chemisch gebunden, ist er ein Bestandtheil aller Mineralien und Gebirgsarten und der meisten Thier- und Pflanzenstoffe. Vorkommen.

Darstellung. Um den Sauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, kann man mehrere Wege einschlagen, die aber meist darauf hinauslaufen, dass man gewissen Verbindungen des Sauerstoffs den letzteren durch Mittel entzieht, durch welche seine Affinität zu den an ihn gebundenen Elementen aufgehoben, überwunden wird. Darstellung

1. So erhält man reines Sauerstoffgas durch Glühen von rothem Quecksilberoxyd, welches dabei geradeauf in Quecksilber und Sauerstoff, seine beiden Bestandtheile, zerfällt. aus Quecksilberoxyd,

2. In reichlicherer Menge und weniger kostspielig erhält man Sauerstoff durch Glühen von Braunstein, einem in der Natur ziemlich häufig aus Braunstein,

vorkommenden Minerale, welches eine Verbindung des **Sauerstoffs** mit einem **Mangan** genannten Metalle darstellt. In der Glühhitze giebt dieses Mineral einen Theil seines Sauerstoffs aus, während ein anderer Theil an das Mangan gebunden bleibt. Man erhält daher nicht allen im Braunsteine enthaltenen Sauerstoff, und überdies ist das auf diesem Wege dargestellte Gas auch nicht vollkommen rein, sondern enthält etwas eines fremden Gases, welches wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden und welches davon herrührt, dass der Braunstein gewöhnlich mehr oder weniger mit einem Gesteine gemengt ist, das beim Glühen Kohlensäure entwickelt. Auch durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure kann man Sauerstoff erhalten.

aus chlorsaurem Kalium.

3. Sehr rein und in grosser Menge erhält man das Sauerstoffgas durch Erhitzen von **chlorsaurem Kalium**, einer Substanz, welche aus Sauerstoff, Chlor und Kalium besteht. Durch Erhitzen verliert dieser Körper allen in ihm enthaltenen Sauerstoff, dem Gewichte nach 39·16 Proc., und es bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium im Rückstande.

Es giebt noch zahlreiche andere Verfahrungsweisen, um Sauerstoffgas zu gewinnen, namentlich auch solche, welche auf die Darstellung desselben im grossen Maassstabe berechnet sind; für jetzt aber mag die Aufzählung der obigen, dem Anfänger verständlicheren, genügen.

Verhalten zu anderen Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, das Fluor ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man **Oxydation**, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper **oxydirt**, jede Sauerstoffverbindung aber ein **Oxyd**. Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden; so das Mangan, welches sich in fünf Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden vermag, und so noch viele andere. Die verschiedenen Verbindungsverhältnisse eines Körpers mit Sauerstoff nennt man seine **Oxydationsstufen**.

Oxydation. Oxydationsstufen.

Der Act der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwickelung, d. h. von Feuererscheinung, begleitet und heisst dann **Verbrennung**. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. **Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase** ist daher **Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung**. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern, indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu und zwar um soviel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor in Sauerstoffgas verbrannt wird, so bildet sich eine weisse, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsproduct des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorsäure führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewo-

Verbrennung und Verbrennungstheorie.

gen, und man sammelt die durch die Verbrennung gebildete Phosphorsäure und wägt sie ebenfalls, so findet man, dass die Phosphorsäure mehr wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoffe, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Theil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche die Phosphorsäure gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, dass, wenn Eisendraht in Sauerstoffgas verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln: des Eisenoxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Factum, dass jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen: der Verbrennung des Oeles in unseren Lampen, des Talges und Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, weil die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen des Oeles, Talges, Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Producte: die Verbrennungsproducte, alle gasförmig sind und in die Luft, von der sie sich durch ihr äusseres Ansehen wenig unterscheiden, entweichen. Bringt man Vorrichtungen an, mittelst welcher die gasförmigen Verbrennungsproducte unserer Brennmaterialien fixirt und gewogen werden können, so findet man auch hier, dass die Verbrennungsproducte dem Gewichte nach so viel betragen, wie das Gewicht der brennbaren Bestandtheile der Brennmaterialien und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, ebenso ist bei den verschiedenen Körpern auch die Temperatur, die Hitze, sehr verschieden, die in Folge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im Allgemeinen viel höher, als die Entzündungstemperatur.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist nach dem Obigen von der im Sauerstoffgase im Wesentlichen nicht verschieden, nur ist im letzteren der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwickelung glänzender und die Wärmeentwickelung stärker. Der Grund hiervon ist, weil die atmosphärische Luft kein reines Sauerstoffgas, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und einem Gase ist, welches sich der Verbrennung gegenüber indifferent verhält und daher gewissermaassen als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mässigt.

Wenn man sagt: Verbrennung sei Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung, so bezieht sich das nur auf die Verbrennung im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft. Im weiteren Sinne ist Verbrennung: jede unter Licht- und Wärmeentwickelung

vor sich gehende chemische Vereinigung zweier Körper überhaupt. Der Sauerstoff hat nämlich wohl vorzugsweise, aber nicht ausschliesslich die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen.

Wie nicht jede Verbrennung Oxydation ist, so ist auch nicht jede Oxydation Verbrennung. Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nämlich nicht immer unter Feuererscheinung; ein und derselbe Körper kann sich damit bald unter solcher, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe bildet. Aehnlich verhält sich der Phosphor und andere Stoffe.

Grosse Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so grosser Wärmeentwickelung begleitet, dass durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Respirationsprocess der Thiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprocesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Thiere und des Menschen. Durch den Athmungsprocess wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeathmete Luft einen Theil ihres Sauerstoffs an das Blut abgiebt und dafür aus dem letzteren Kohlensäure aufnimmt. Der Respirationsprocess ist sonach im Wesentlichen ein solcher, wodurch der atmosphärischen Luft Sauerstoff entzogen wird. Da nun der Sauerstoff für das Leben der Thiere unentbehrlich ist und durch die Thiere nicht allein, sondern auch durch die unzähligen, in jedem Augenblicke des Tages auf der Erde vor sich gehenden Verbrennungsprocesse der Luft fort und fort Sauerstoff entzogen wird, so sollte man denken, es müsste die Sauerstoffverarmung und daher Luftverschlechterung mehr und mehr zunehmen, und endlich bis zu einem Punkte gedeihen, wo die Respiration gehindert würde. Wir werden später sehen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, und die Luft eine stets gleichbleibende Zusammensetzung zeigt, weil die Pflanzen zur Luft in einer Wechselbeziehung stehen, welche derjenigen der Thiere genau entgegengesetzt ist.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

Auch die Pflanzen athmen, auch sie nehmen Luft auf; während aber die Thiere aus letzterer einen Theil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden und dafür Kohlensäure an die Luft abgeben, ist das Verhältniss bei den Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlensäure auf und geben an selbe Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaassen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Thiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde ums Jahr 1774 ungefähr gleichzeitig von Priestley in England und Scheele in Schweden entdeckt. La-

voisier bewies durch eine Reihe sehr ingeniöser und genauer Versuche, dass die Verbrennung der Körper in der Luft in der chemischen Vereinigung derselben mit dem Sauerstoffe bestehe, und wurde so der Begründer der Verbrennungstheorie und des übrigens durch die Untersuchungen von Black u. A. bereits vorbereiteten sogenannten antiphlogistischen Systems, welches das phlogistische von Becher und Stahl stürzte. Diese beiden bedeutenden Chemiker und ihre Zeitgenossen hatten eine Ansicht von der Verbrennung, welche, obgleich mit den meisten damals bekannten Thatsachen in Harmonie, doch unrichtig war, indem sie, das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper nicht erkennend, das Phlogiston, eine hypothetische Materie, als einen Bestandtheil jedes Körpers annahmen, und die Verbrennung, das Feuer, durch das Entweichen dieses Phlogistons erklärten. Jeder Körper bestand nach der phlogistischen Theorie aus Phlogiston und einem sogenannten unverbrennlichen Radicale. Indem er verbrannte, entwich sein Phlogiston und das unverbrennliche Radical blieb zurück. Eisen bestand nach dieser Theorie aus Phlogiston und Eisenoxyd, Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure. Was uns sonach Verbrennungsproduct ist, war den Chemikern zur Zeit der phlogistischen Theorie Verbrennungsrückstand, und während die Körper durch die Verbrennung schwerer werden, nahmen diese Chemiker an, ohne Rücksicht auf damit schon damals im Widerspruch stehende, freilich nur vereinzelte Beobachtungen und Ansichten von Jean Rey (1630), Robert Hooke (1665), Bayen (1774) und Anderen, dass die Körper durch Verbrennung leichter würden, indem sie einen Bestandtheil verlören. Es darf solche Ansicht nicht Wunder nehmen und ihnen nicht zum Vorwurf angerechnet werden, wenn man bedenkt, dass man vor Black und Lavoisier nur das zu wägen vermochte, was bei einer Verbrennung zurückblieb, d. h. was feuerbeständig war, dass man demnach bei allen Verbrennungen, bei welchen gasförmige Verbindungen gebildet werden, den Körper wirklich leichter werden, wo nicht gar verschwinden sah. Die ganze Lehre von der Verbrennung, als eines Vorganges chemischer Vereinigung des Sauerstoffs mit dem brennenden Körper, legte Lavoisier im Jahre 1789, dem ersten Jahre der ersten französischen Revolution, in seinem *Traité élémentaire de Chimie* nieder. Den Sauerstoff nannte er zuerst Oxygen oder Oxygenium, von ὀξύς und γεννάω: Säureerzeugender Stoff, indem er irrthümlich glaubte, dass der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil jener Verbindungen sei, deren allgemeinere Charaktere wir später näher auseinandersetzen werden und die man Säuren, Acida, nennt.

Chemische Technik und Experimente.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwickelung aufsammeln und namentlich Sorge tragen, dass sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Aus diesem Grunde dürfen wir sie nicht in Gefässe leiten, in welchen sich atmosphärische Luft befindet. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Gefässe, aus welchen die Gasentwickelung stattfindet: die Entwickelungsgefässe, mittelst durchbohrter Körke mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer unteren Mündung unter eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein muss, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die Sperrflüssigkeit, befindet sich am zweckmässigsten in einer sogenannten pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefässe von Blech, Glas, Porzellan, oder auch

Aufsammlung von Gasen.

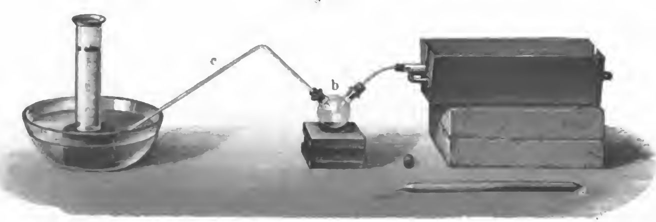
wohl mit Blei ausgelegtem Holze. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke. Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der aus Glas oder auch wohl Kautschuk bestehenden Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne, auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heisst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glascylinder, eine Flasche, oder eine sogenannte Glasglocke, welche natürlich mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Ueberlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Oeffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschliesst, und nun die Gefässe umgekehrt, am besten in der pneumatischen Wanne selbst, auf die Brücke der letzteren stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig und tief genug ist, kann man die Füllung der Glascylinder und Flaschen auch so vornehmen, dass man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, in selber umstülpt und auf die Brücke bringt. Es versteht sich von selbst, dass die Brücke von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muss, denn ist dies nicht der Fall, und man hebt die Gefässe auf die Brücke, so tritt Luft ein, und die Sperrflüssigkeit fliesst zum Theil aus. Ist alles gut vorgekehrt und die Gasentwickelung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Oeffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäss, steigt in selbem, vermöge des geringen specifischen Gewichtes, in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfliesst. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen lassen und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient zweckmässig der Apparat Fig. 2.

Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und verbindet das offene Ende derselben vermittelst eines luftdicht schliessenden durchbohrten Korks oder Kautschukstopfens mit der doppelt tubulirten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliessenden durchbohrten Stopfen mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Entwickelungsröhre wird mittelst glühender Kohlen anfangs mässig, dann aber sehr stark erhitzt. Sowie die Zersetzung des Oxydes

Fig. 2.



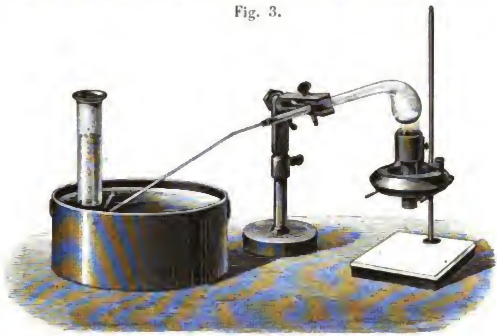
beginnt, verdichtet sich das freiwerdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glascylinder an. Auch kann man die Entwickelungsröhre, statt sie durch Kork mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

Wegen seines hohen Preises eignet sich das Quecksilberoxyd zur Darstellung von grösseren Mengen Sauerstoffs nicht, sondern dient meist nur zu Collegien-Experimenten. Zu solchen aber genügt eine Menge von 3 bis 5 Decigrammen Quecksilberoxyd.

Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kalium, und bei den gegenwärtigen Preisen dieses im Handel vorkommenden Salzes, ziemlich wohlfeil. Zur Darstellung in kleinem Maassstabe dient der Apparat Fig. 3, dessen Einrichtung nach Obigem ohne weitere Beschreibung verständlich ist. In die Retorte bringt man das Salz am zweckmässigsten mit dem

aus chlorsaurem Kalium,

Fig. 3.



gleichen Gewichte reinen Sandes innig gemengt, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmässiger stattfindet und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte muss von schwer schmelzbarem Glase, oder vorher mit einem Thonkitte beschlagen sein. Die Erhitzung durch eine doppelte Weingeistlampe oder Gaslampe darf nur allmählich gesteigert, und muss, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemässigt werden. Braucht man grössere Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwickelungsgefäss sehr zweckmässig eine eiserne Retorte, Fig. 4, an.

Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln von Gusseisen, welche mittelst kleiner Schrauben dicht an einander gezogen werden können. Durch Thonkitt wird luftdichter Verschluss an den Berührungsflächen hergestellt. An die obere Halbkugel ist das eiserne Gasleitungsrohr angefügt. Soll der Apparat zur Sauerstoffentwickelung benutzt werden, so beschickt man die untere Halbkugel mit einem Gemenge von gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und Braunstein, so dass sie davon höchstens bis zur Hälfte erfüllt wird. Die Waschflasche enthält verdünnte Kalilauge, welche dazu dient, dem Sauerstoffgase sich bei Mitanwendung von Braunstein leicht beimengende Spuren von Chlorgas und Kohlensäure zu binden. Die Erwärmung geschieht mittelst einer kräftigen Gasflamme.

Bei dieser Art der Darstellung hat man stets darauf zu achten, dass keine organischen Substanzen zugegen sind, und dass der Braunstein von guter Qualität, namentlich aber nicht mit Steinkohlenpulver, oder Grauspiessglanzerz verfälscht ist, indem sonst gefährliche Explosionen stattfinden können. Statt der eisernen Retorte können übrigens auch die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Darstellung des Sauerstoffs im grösseren Maassstabe benutzt werden.

Fig. 4.

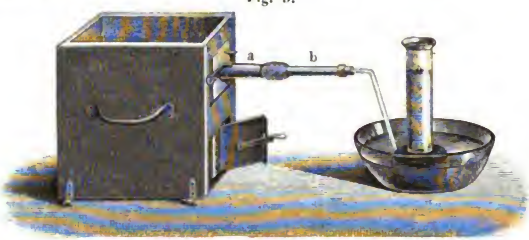


aus Braunstein.

Den Braunstein verwendet man gegenwärtig zur Darstellung des Sauerstoffgases nur noch, wenn es sich um eine sehr wohlfeile Darstellung grösserer Quantitäten handelt, und es auf vollkommene Reinheit desselben nicht ankommt.

Man nimmt dann die Entwickelung des Gases am zweckmässigsten in dem Apparate Fig. 5 vor.

Fig. 5.



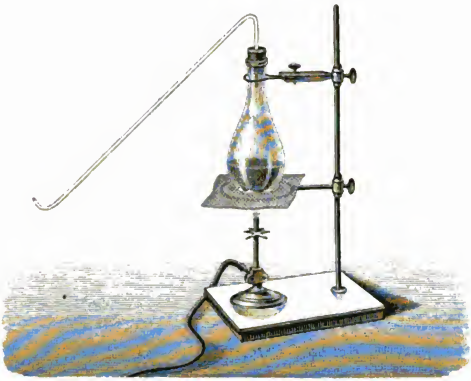
Die schmiedeeiserne Flasche *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem Braunstein gefüllt, hierauf an selbe ein Flintenlauf *b* und an diesen das Gasleitungsrohr luftdicht angefügt. Das Erhitzen geschieht in einem gut ziehenden Ofen durch Kohlenfeuer, und das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sich entflammt. Will man das Gas frei von Kohlensäure erhalten, so muss man es durch eine zweihalsige Flasche leiten, welche Aetzkalilösung enthält, bevor man es in die pneumatische Wanne treten lässt. Ein Kilogramm Braunstein giebt etwa 88 Liter Sauerstoffgas.

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben, an den eine Gasleitungsröhre gepasst ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande und übergiesst es mit concentrirter Schwefelsäure, so dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Das Erhitzen geschieht durch eine doppelte Weingeistlampe

oder eine Gaslampe. Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen. Fig. 6 stellt den Apparat dar, der einer näheren Beschreibung nicht bedarf. aus Braunstein und Schwefelsäure.

Bei beiden Bereitungsweisen ist vorzugsweise darauf zu sehen, dass das Salz nicht zu trocken dem Boden des Kolbens anliegt, sondern mit der Schwe-

Fig. 6.



felsäure sehr gleichförmig zu einem dünnen Brei gemischt ist. Ist Ersteres der Fall, was bei Mangel an Achtsamkeit und bei dem leichten Zusammenbacken der gepulverten Entwickelungsmaterialien leicht geschieht, so springen beim Erhitzen über freiem Feuer fast unfehlbar die Kolben, und die Operation ist verdorben.

Sehr reines Sauerstoffgas erhält man, wenn man guten Chlorkalk mit Wasser zu einem Brei zerreibt, denselben in einen geräumigen Glaskolben bringt, eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupfer oder Chlorkupfer und einige erbsengrosse Stücke von Paraffin (um das Aufschäumen zu vermeiden) hinzufügt und, nachdem eine Gasleitungsröhre luftdicht aufgesetzt ist, auf 70° bis 80° C. erwärmt. Die Ausbeute aber ist ziemlich gering.

Die Gewinnung des Sauerstoffgases in ganz grossartigem Maassstabe nach den vorhin beschriebenen Methoden würde immerhin ziemlich theuer sein; man hat in jüngster Zeit für solche Fälle mehrere Methoden empfohlen, deren nähere Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört, auf welche wir überdies, so weit es sich um die Theorie handelt, an anderer Stelle zurückkommen.

Bei allen diesen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei allen Gasentwickelungen überhaupt, hat man stets dahin zu sehen, dass die Apparate luftdicht schliessen, d. h. dass da, wo ein Theil des Apparates an einen anderen mittelst durchbohrter Körke, oder mittelst Röhren von Kautschuk angefügt wird, dies in einer Weise geschieht, dass ein vollkommen luftdichter Verschluss stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schliessenden Stellen, und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus und kann daher nicht aufgesam- Luftdichter Verschluss.

melt werden. Den guten Verschluss erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Körke oder Kautschukstopfen, durch zweckmässige Anpassung der Kautschukröhren, oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwickelung selbst schreitet, ist es zweckmässig, sich von dem guten Verschlusse zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, dass man, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt und die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eingetaucht ist, das Gasentwickelungsgefäss ganz gelinde erwärmt. Schliesst der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmässiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgedehnt, und dadurch zum Theil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmählich das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf und behält einen höheren Stand, indem nämlich im Apparate durch Austreibung eines Theils der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist. Treten bei gelindem Erwärmen der Entwickelungsgefässe aus der Gasleitungsröhre keine Gasblasen aus und bleibt nachher der Stand des Wassers ausserhalb und innerhalb der Gasleitungsröhre gleich, so schliesst der Apparat nicht und es muss nachgeholfen werden.

Aufbewahrung von Gasen.

Die gewöhnliche Aufbewahrung geringerer Gasvolumina, die bald verbraucht werden sollen, besteht bei Glascylindern in folgender Manipulation. Ist der auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende Glascylinder mit Gas gefüllt, so bringt man eine Untertasse, oder eine flache Porzellanschale in die pneumatische Wanne, zieht den Cylinder, ohne ihn aus dem Wasser herauszuheben, von der Brücke weg, drückt ihn an die Untertasse, mit der Mündung nach abwärts an und hebt ihn so perpendiculär aus dem Wasser der Wanne. Das in der Tasse zurückbleibende Wasser schliesst, wie Fig. 7 zeigt, die Mündung des Cylinders von der atmosphärischen Luft ab. Sind Flaschen mit Gas zu füllen und dasselbe aufzubewahren, so zieht man sie in dem Maasse, als sie gefüllt sind, von der Brücke der pneumatischen Wanne, ohne ihre Stellung zu ändern, verkorkt sie mit der Mündung nach unten, unter Wasser, hebt sie hierauf heraus und stellt sie in Gefässe, welche so weit mit Wasser gefüllt und tief genug sind, um die Mündung von der Luft abzusperren. Fig. 8 macht die Art der Aufbewahrung von Gasen in Flaschen deutlich.

Fig. 7.



Fig. 8.



Um grössere Gasvolumina, welche einige Zeit aufbewahrt werden sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem constanten Strome ausströmen

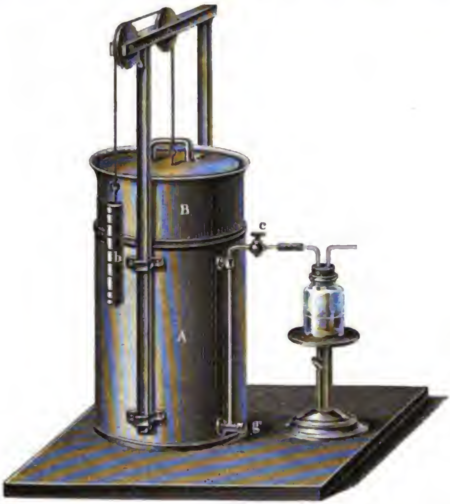
Gasometer

lassen will, aufzusammeln, wendet man **Gasometer** oder besser **Gasbehälter** an. Eine sehr einfache, billige und zweckmässige Vorrichtung dieser Art ist in Fig. 9 abgebildet.

Dieser Gasbehälter besteht aus zwei oben offenen, mit Boden versehenen

cylindrischen Gefässen von Blech oder Kupfer, am besten lackirt, einem weiteren aufrecht stehenden und einem engeren, das mit dem Boden nach oben

Fig. 9.



gekehrt, in ersteres herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein unter rechtem Winkel gebogenes Rohr nach innen und nahe bis an den Boden des inneren Cylinders geht, sobald dieser seine tiefste Stellung erreicht hat. Ausserhalb des Cylinders communicirt das Rohr mit einem ebenfalls unter rechtem Winkel nach aufwärts gebogenen und durch einen Hahn verschliessbaren Rohre. Das nach aussen gehende untere Röhrenstück kann durch einen Stopfen luftdicht verschlossen werden. Beim Gebrauche wird der Apparat durch Eingiessen von oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den geöffneten Hahn entweicht. Wenn man alsdann das offene, nach aussen gehende untere Röhrenstück mit dem Gasentwickelungsapparate verbindet, so wird sich allmählich der innere Cylinder in dem Maasse heben, als Gas in denselben eintritt. Zur Verminderung des Druckes ist damit noch ein sein Gewicht balancirendes Gegengewicht verbunden. Je nachdem dieses später verringert oder entfernt, oder der Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas aus dem wieder geöffneten Hahne mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen.

Ein in den Laboratorien ebenfalls sehr gebräuchliches Gasometer stellt Fig. 10 (a. f. S.) dar. Dasselbe ist aus Kupfer oder wohl auch aus Zinkblech verfertigt und besteht aus einem cylindrischen Gefässe *B* und einem kleineren, oben offenen Cylinder *A*, welcher durch vier Stützen *c*, *c*, *a*, *b* getragen wird, von welchen zwei, nämlich *a* und *b*, hohl und mit Hähnen versehen sind. Die hohle Stütze oder Röhre *b* mündet in dem unteren Gefässe *B* unmittelbar an

der oberen Wand, die Röhre *a* geht dagegen bis nahe an den Boden des Cylinders. Bei *e* befindet sich eine durch einen Hahn verschliessbare kurze, horizontale Röhre und bei *d* ein kurzes aufwärts gebogenes Röhrenstück, welches

Fig. 10.



durch eine Schraube luft- und wasserdicht verschlossen werden kann. Beim Gebrauche füllt man den Apparat mit Wasser an, indem man den Hahn *e* und die Schraube bei *d* schliesst, dagegen die Hähne *a* und *b* öffnet und in den oberen Cylinder Wasser giesst. Das Wasser geht durch die lange Röhre *a* in den unteren Cylinder, und die Luft entweicht durch die Röhre *b*. Man giesst fortwährend Wasser in den oberen Cylinder, bis der untere ganz damit angefüllt ist, und schliesst hierauf die Hähne *a* und *b*. Soll das Gasometer mit Gas gefüllt werden, so nimmt man die Schraube bei *d* ab und führt durch die Oeffnung die Gasleitungsröhre ein. Das Gas steigt in dem unteren Gefässe *B* auf und sammelt sich oben an, während das Wasser aus dem kurzen Röhrenstück bei *d* ausfliesst. Die Röhre *fg*, die sogenannte Wasserstandsröhre, welche oben und unten mit dem unteren Cylinder *B* in Verbindung steht, dient dazu, die Menge des eingetretenen Gases zu erkennen, da in ihr (sie muss von Glas sein) die Wassersäule dieselbe Höhe hat, wie im Innern des Gasometers. Ist das letztere mit Gas gefüllt, so schliesst man die Schraube bei *d*. Will man aus diesem Gasometer Flaschen mit Gas füllen, so füllt man dieselben mit Wasser, stellt sie mit der Mündung über die Röhre *b* des oberen Cylinders und öffnet die Hähne *a* und *b*; das Gas tritt in Blasen durch die Röhre *b* und sammelt sich in der Flasche an, während das durch die Röhre *a* aus dem oberen in den unteren Cylinder fliessende Wasser den Raum des entwichenen Gases einnimmt. Will man Gas in constantem Strome aus dem Gasometer austreten lassen, so öffnet man, nachdem man den oberen Cylinder *A* mit Wasser ganz gefüllt hat, die Hähne *a* und *e*, es tritt hierauf das Wasser durch *a* in den unteren Cylinder, während das Gas bei *e* in constantem Strome entweicht.

Fig. 11.



Experimente mit Sauerstoffgas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern und die bei Verbrennung im Sauerstoffe stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man zweckmässig folgende Versuche an.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 11, befestigtes Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, zieht es wieder heraus, bläst es aus und führt es rasch in die Flasche zurück, wo es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Aehnlich verhält sich ein glimmender Holzspahn.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel

von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf- und abbewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man am zweckmässigsten in der Art vor, dass man in das Löffelchen ein nicht zu grosses Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch muss man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst gross wählen; thut man das nicht, oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 12.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen. Man windet eine ausgeglühte

Fig. 12.



Fig. 13.



dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in eine Holz- oder Guttaperchaplatte, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmässig noch so viel Wasser gelassen hat, dass es den Boden derselben etwa $\frac{1}{2}$ Zoll (13 Millimeter) hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 13.

Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zersprengen; aus diesem Grunde lässt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen, indem man das aus einem Ansatzrohre bei *e*, Fig. 14 (a. f. S.), ausströmende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeist- oder Gaslampe leitet, und in diese eine Stahluhrfeder oder einen Eisendraht bringt, oder indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Löthrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasometer Sauerstoffgas gerade in selbe strömen lässt, und rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Bei Weitem am brillantesten lässt sich aber die Verbrennung des Eisens mittelst der sogleich zu beschreibenden **Mitscherlich'schen Lampe** bewerkstelligen.

Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein

Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Wein-

Fig. 14.



geist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Löthrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein Bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstroms einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, dass der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches benutzt man das Gasometer mit der in Fig. 14 abgebildeten Vorrichtung, noch besser aber die **Mitscherlich'sche Lampe.**

Fig. 15.



Mitscherlich's Lampe.

Dieselbe besteht, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*, am zweckmässigsten aus Messing verfertigt, deren Dochthülse ziemlich weit und mit einem lose gesponnenen Baumwollenfaden - Docht versehen ist. Am Boden besitzt die Lampe eine Oeffnung, durch welche ein im rechten Winkel gebogenes ziemlich enges Messingrohr *a c* geht, welches mit dem einen sich erweiternden Ende *a* durch den hölzernen Fuss *B* nach aussen mündet, während der aufwärts gerichtete, in eine feine Canüle endigende Theil desselben, genau in die Mitte des Dochtes und zwar bis in das obere

Ende desselben reicht und ringsum von selbem umgeben ist. Seitlich hat die Lampe ebenfalls eine Oeffnung, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes die Röhre *d* gepasst ist. Der Zweck dieser Röhre ist, der Luft bei der vermehrten Hitze einen Ausweg zu verschaffen, weil sie sonst leicht den Weingeist durch den Cylinder, der den Docht umgiebt, herauspressen würde. Durch die Oeffnung *d* kann auch die Lampe mit Weingeist gefüllt werden. Beim Gebrauche füllt man die Lampe mit Weingeist und verbindet die nach aussen mündende Röhre *a'* mit einer mit Sauerstoff gefüllten Blase, an die ein mit einem Hahne versehenes Messingrohr gepasst ist, oder mit einem Gasometer. Zündet man nun den Docht an und lässt aus dem Gasometer oder der Blase, indem man bei geöffnetem Hahn auf letztere drückt, Sauerstoff in die Flamme strömen, so wird die Temperatur der letzteren so hoch gesteigert, dass ein in selbe gehaltener Platindraht wie Wachs schmilzt und selbst unter Funkensprühen zu verbrennen beginnt, dass ferner Quarzsplitter in Fäden gezogen werden können, und ein Stück sehr fein zugespitzter Kreide, mit der Spitze in die Flamme gehalten, mit einem dem Auge kaum erträglichen weissen, der Sonne ähnlichen Lichte erglüht.

Bringt man in die Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weissglühende Eisen weit umher geschleudert wird.

Um die glänzende Lichtentwickelung bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase zu zeigen, ist nachstehender Versuch sehr geeignet.

In eine Kugelröhre, Fig. 16, bringt man einen Splitter Holzkohle, den man mit etwas Magnesiumband oder Draht, wie selbe gegenwärtig im Handel zu beziehen sind, umwickelt hat, fügt die Röhre mit einem Ende an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer luftdicht an, lässt Sauerstoff durchstreichen und erhitzt die Kugel mit der Gaslampe oder grossen Weingeistlampe bis zur Entzündung der Kohle; sofort entzündet sich das Magnesium und verbrennt mit blendendem Lichtglanze und so intensiver Wärmeentwickelung, dass die Kugel der Kugelröhre gewöhnlich abschmilzt. Zu diesem Versuche geeignetes Magnesiumband erhält man von H. Rössler in Frankfurt a. M.

Fig 16.

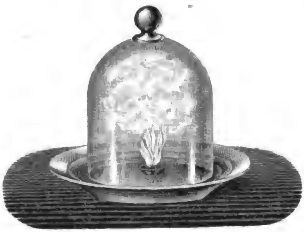


Mit sehr glänzender Lichtentwickelung verbrennt übrigens auch ein Magnesiumdraht oder Magnesiumband, die man in eine einfache Gasflamme hält.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase, oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoff zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsproducte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so lässt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden Körper verhalten sich manche andere. Wenn man dagegen Phosphor im Sauerstoffgase verbrennt, so entsteht dabei ein Körper: Phosphorsäureanhydrid, welches keineswegs gasförmig, sondern fest ist; allein da die Gefässe, in welchen man die Verbrennung des Phosphors vornimmt, wenn man das Experiment, in der oben beschriebenen Weise ausführt, von der Füllung des Gases her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich das gebildete Verbrennungsproduct der Wahrnehmung, weil es sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuchs aber lässt sich die Bildung des festen Phosphorsäureanhydrids durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines

trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde diesen an, und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man das Phosphorsäureanhydrid: das Verbrennungsproduct, sich in Gestalt von weissen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendigt und man nimmt die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weissen, schneeähnlichen Masse, dem Phosphorsäureanhydrid bedeckt, das wegen seiner grossen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfliesst. Fig. 17 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 17.



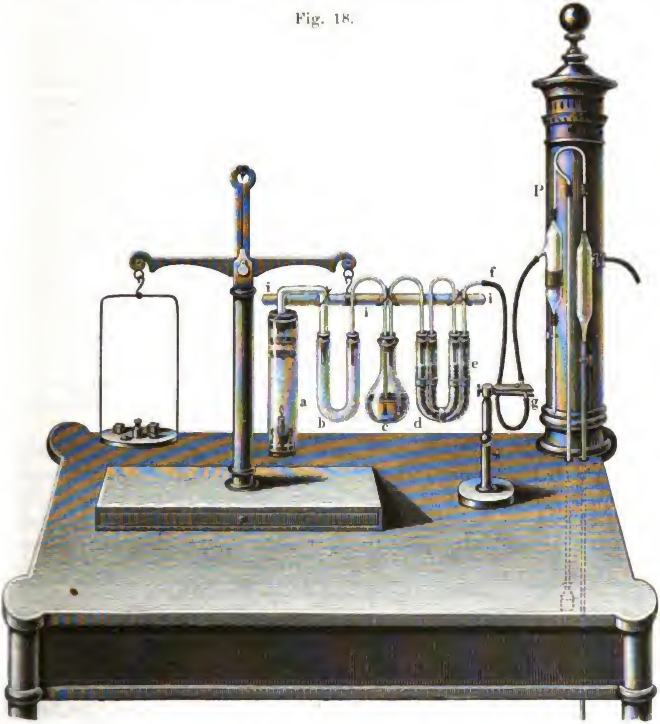
Dass übrigens auch da, wo dem Laien der brennende Körper zu verschwinden scheint, wie z. B. bei dem Brennen einer Kerze, eine Gewichtszunahme stattfindet, lässt sich in nachstehender, von Kolbe angegebener Weise sehr anschaulich darthun:

a, Fig. 18 ist ein Glascylinder einer gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Das darin befindliche, 7 Centimeter lange Kerzenstück steckt auf einem Dorn in der Mitte eines Drahtringes von beistehender Gestalt ⊖, welcher sich mittelst einer federnden Vorrichtung von unten in den Cylinder leicht einführen lässt und ist von einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette umgeben, um herabtropfendes Wachs aufzunehmen. In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes, in die U-Röhre *b* mündendes Schenkelrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Gummistopfens sind zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht übereinander liegenden Löchern federnd in den Glascylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme zu schützen. Die U-Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; sie steht in luftdichter Verbindung mit dem Barytwasser enthaltenden Kölbchen *c*, und dieses mit den zwei dicht aneinanderliegenden U-Röhren *d* und *e*, welche Natronkalk enthalten, *c* und *de* dienen zur Sichtbarmachung und Absorption der gebildeten Kohlensäure. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der, an der hölzernen Säule *P* befestigten Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei *g* mittelst eines eingeschalteten Glasröhrenstücks durch eine Klammer so festgehalten, dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauches den Wagebalken mit belastet.

Der so zusammengesetzte Apparat, der an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt ist, wird mittelst dieses Glasarms, wie die Abbildung versinnlicht, an dem Wagebalken einer gewöhnlichen chemischen Wage, welche bei dieser Belastung noch 0·1 Grm. anzeigt, aufgehängt und tarirt. Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, wird der Hahn der Wasserluftpumpe (oder auch wohl eines Aspirators) geöffnet, darauf die mit dem Drahtringe vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet und wieder in den Cylinder eingeführt. Alsbald sieht man in *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Barytwasser in *c* milchig werden und den die Kerze tragenden Wagebalken sich mehr und mehr senken. Nach $^1/_4$ Stunde ist er gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der

Apparat auf den Fuss der Wage aufstösst. Soll jedoch dieses schöne Experiment gelingen, so muss man dasselbe genau abprobiren und namentlich den Luft-

Fig. 18.



strom so reguliren, dass das Kerzchen nicht russt, aber auch nicht in Folge zu raschen Durchströmens der kalten Luft verlischt.

Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Symbol H. Verbindungsgewicht = 1. Atomgewicht H=1. Molekulargewicht HH=2. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1) 1. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 0·0693. Absolutes Gewicht: 1000 C. C. bei 0° und 760 Mm. Barometerstand wiegen: 0·0896 Grm. (= 1 Krith: von κριθή, Gerstenkorn oder kleines Gewicht).

Der Wasserstoff ist ein permanentes, farbloses und im reinen Zustande geruchloses Gas, welches, obgleich in diesen Eigenschaften mit der uns Eigenschaften.

umgebenden atmosphärischen Luft übereinstimmend, von dieser wie von anderen Gasen sehr leicht durch sein sonstiges Verhalten unterschieden werden kann. Eine seiner hervorragendsten Eigenthümlichkeiten ist sein specifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper und natürlich auch das leichteste aller Gase. Wir benutzen ihn zweckmässig als Einheit für die Verbindungsgewichte, ebenso auch für die specifischen Gewichte der Gase. Setzen wir das Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist das des Wasserstoffs = 0·0693, der Wasserstoff ist daher $14^1/_2$ mal leichter, als die atmosphärische Luft, und 16 mal leichter als Sauerstoffgas, er ist endlich 241573 mal leichter als Platin. In Folge dieses geringen specifischen Gewichts steigt ein mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon von Seidenzeug oder Goldschlägerhäutchen (die äussere feine Haut des Blinddarms vom Rinde, welche besonders präparirt, von den Goldschlägern als Zwischenlage der bekannten dünnen Goldblättchen: des Blattgoldes, benutzt wird), in die Höhe, wenn der in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoff, und der Ballon selbst zusammengenommen, nicht so viel wiegen wie ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Der Ballon steigt um so besser, je grösser er ist, indem sich, jemehr das in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, desto mehr das Gewicht des Zeuges im Verhältniss zu dem Gewicht des eingeschlossenen Gases vermindert.

Farbloses, geruchloses permanentes Gas, $14^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft. Der leichteste aller Körper.

Das Wasserstoffgas hat ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, es bricht die Lichtstrahlen $6^1/_2$ mal stärker als die atmosphärische Luft. Eine seiner wesentlichsten Eigenschaften ist ferner seine leichte Entzündlichkeit. Es ist brennbar, d. h. es vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu verbinden; es muss aber zu diesem Behufe bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem Gase, welches natürlich mit dem Sauerstoffe in Berührung sein muss, einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist blassgelb und wenig leuchtend, die durch seine Verbrennung erzeugte Hitze ist aber ausserordentlich gross und am bedeutendsten, wenn das Gas nicht in atmosphärischer Luft, sondern in reinem Sauerstoffgase verbrennt. Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist jene Sauerstoffverbindung desselben, die wir Wasser nennen. Wenn man Wasserstoffgas aus einer Röhre mit feiner offener Spitze ausströmen lässt, und man nähert der Oeffnung einen brennenden Körper, so entzündet sich das Gas und brennt mit Flamme; nähert man einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Spahn z. B., so brennt das Gas sehr langsam aus der Mündung heraus, nämlich nur da, wo es mit dem Sauerstoffe der aussen befindlichen atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Man kann die Verbrennung beschleunigen, wenn man das Gas an der Mündung der Flasche anzündet und hierauf langsam Wasser in die Flasche giesst. Das Gas wird dadurch aus der Flasche verdrängt und brennt neben dem einfliessenden Wasser an der Mündung fort, bis die Flasche mit Wasser

Es bricht das Licht sehr stark und ist brennbar.

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser.

gefüllt ist. Der Grund, warum das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas nur an dieser brennt, wenn es angezündet wird und sich die Verbrennung nicht in das Entwickelungsgefäss fortpflanzt, ist sogleich einleuchtend, wenn man das Wesen des Verbrennungsprocesses ins Auge fasst. Da die Verbrennung des Wasserstoffs darin besteht, dass er sich, wenn er bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet wird, mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet, so ist es klar, dass er nur da brennen kann, wo die Berührung mit dem Sauerstoffe stattfindet, und das ist natürlich nur an der Mündung der Röhre, wo das Gas in die Luft austritt, der Fall, da der Raum im Entwickelungsgefässe und der Gasleitungsröhre nur mit Wasserstoffgas gefüllt ist. Aus demselben Grunde brennt auch eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, wenn sie geöffnet und ein brennender Körper genähert wird, nur an der Mündung fort, da nur hier das Gas mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Knallgas ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas;

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dass der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt der letztere nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit *sehr heftigem Knall, unter Explosion*, wie man sich ausdrückt. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgase und zwar genau in demjenigen Verhältniss mengt, in welchem sich diese beiden Gase miteinander zu Wasser, dem Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, vereinigen. *Dieses Verhältniss ist gegeben, wenn man genau 2 Volumina oder Maasstheile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt.*

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall, und wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefässe. Dies ist namentlich bei Glasgefässen der Fall, und man muss daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen *Knallgas* oder *Knallluft* erhalten. *Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge.* Letzteres ist stets in den Apparaten, aus welchen Wasserstoffgas entwickelt wird, im Anfange der Gasentwickelung enthalten, denn da diese Apparate vor der Entwickelung zum Theil mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, so mischt sich, so lange durch die fortdauernde Entwickelung des Wasserstoffs diese Luft nicht vollständig aus dem Apparate ausgetrieben ist, derselben das sich entwickelnde Wasserstoffgas bei und erzeugt so ein explosives Gasgemisch.

Vorsicht beim Anzünden des

Bei Experimenten mit Wasserstoffgas, wobei letzteres angezündet werden soll, ist es *daher erste und unabweisbare*

Wasserstoffgases.

Regel, mit dem Anzünden des aus einer Röhre ausströmenden Gases solange zu warten, bisman voraussetzen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Thut man dies nicht, so pflanzt sich die Entzündung von der Ausströmungsöffnung aus in das Innere des Apparates fort, der sofort durch die stattfindende Explosion zerschmettert wird. Durch die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel haben sich schon manche Unglücksfälle ereignet.

Grosse Hitze bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs stattfindende Wärmeentwickelung sehr bedeutend ist. Bei der Verbrennung desselben entwickelt sich nach angestellten Versuchen so viel Wärme, als nöthig wäre, um das 315·2fache Gewicht des verbrannten Wasserstoffs von Eis zu schmelzen. Eine noch viel grössere Hitze aber entsteht bei der Verbrennung des Knallgases, oder bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoffgas. Die dabei auftretende Hitze ist die grösste, die man auf chemischem Wege überhaupt hervorzubringen im Stande ist und bewirkt das Schmelzen von Körpern, die in den höchsten Hitzegraden unserer Schmelzöfen nicht die geringste Veränderung erleiden. Die Apparate, welche dazu dienen, um Knallgas zur Erzeugung der gedachten Hitze in gefahrloser Weise zu verbrennen, heissen Knallgasgebläse und werden weiter unten näher beschrieben werden.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die blosse Berührung mit gewissen festen Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Die Entzündung des Knallgases, oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloss durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die blosse Gegenwart gewisser fester Körper, ohne dass dabei Erwärmung nöthig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin in sehr feinvertheiltem, schwammig-lockerem Zustande, wie man es durch Zersetzung gewisser Platinverbindungen erhält. Senkt man in eine mit Knallgas gefüllte Flasche ein Stück Platinschwamm, so findet beinahe momentan die Explosion statt, gerade so, wie wenn man einen brennenden Körper hineingehalten hätte. Hält man über die feine Oeffnung einer Röhre, aus der Wasserstoffgas ausströmt, in geringer Entfernung ein Stückchen Platinschwamm, so wird letzterer glühend und das Gas entzündet sich. Hierauf beruht die sogenannte Döbereiner'sche Wasserstoffgaszündmaschine. Die Wirkung des Platins in diesen Fällen ist noch nicht genügend aufgeklärt und überhaupt nicht mehr als eine dem Platin eigenthümliche anzusehen, seitdem man weiss, dass ausser Platin auch andere Metalle und nicht metallische Körper, wie z. B. Glaspulver, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, wenngleich erst allmählich und ohne Explosion, bewirken. Dergleichen Wirkungen, die unter dem Einflusse eines Körpers erfolgen, der selbst dabei nicht verändert wird, sondern durch seine blosse Gegenwart, durch seinen blossen Contact zu wirken scheint, pflegt man katalytische oder Contactwirkungen zu nennen. Vergl. Einleitung S. 37.

Katalytische oder Contactwirkungen.

In Wasser ist das Wasserstoffgas kaum löslich und kann deshalb über Wasser aufgefangen werden.

Vorkommen. Wasserstoff findet sich im reinen, unverbundenen Zustande in der Natur nicht; ist aber, an andere Elemente chemisch gebunden, einer der verbreitetsten Körper unserer Erdkugel. Er ist nämlich ein Bestandtheil des Wassers, welches 11 Proc. seines Gewichtes davon enthält, und ausserdem enthalten alle organischen Stoffe, thierische sowohl als pflanzliche, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil. Von seinem Vorkommen im Wasser ist ebensowohl sein deutscher Name Wasserstoff, als auch die Bezeichnung Hydrogenium (von ὕδωρ und γεννάω) abgeleitet. Mit anderen Gasarten gemengt, finden sich geringe Mengen davon in dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka, und im Meteoreisen von Lenarto, in letzterem in eigenthümlicher Weise absorbirt. Dieses Vorkommen ist insofern von besonderem Interesse, als man durch die Spectralanalyse Wasserstoff im Lichte der Fixsterne und einer ganzen Classe von Sternen als einen vorwiegenden Bestandtheil erkannte. Vorkommen.

Darstellung. Das Wasserstoffgas stellt man am einfachsten durch Abscheidung desselben aus Wasser dar. Die Mittel, deren man sich zu diesem Behufe bedient, sind folgende: Darstellung

a. Der Strom. Leitet man durch Wasser einen galvanischen Strom, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile, welche beide gasförmig abgeschieden werden. Der Wasserstoff sammelt sich am negativen, der Sauerstoff am positiven Pole an. durch elektrolytische Zersetzung des Wassers;

b. Kalium oder Natrium. Kalium und Natrium sind Metalle, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, dass sie dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff entziehen, um sich mit demselben zu verbinden und dadurch den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bringt man eines dieser beiden Metalle mit Wasser zusammen, so verschwindet es allmählich, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet; das gebildete Oxyd löst sich im überschüssigen Wasser auf, und der Wasserstoff, der sich mit grosser Heftigkeit entwickelt, wird frei. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichungen ausgedrückt: durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Wasser.

$$K + HO = KO + H$$

oder:

$$K_2 + H_2\Theta = K_2\Theta + H_2$$ *).

Der Vorgang bietet daher ein Beispiel der einfachen Wahlverwandtschaft dar.

c. Durch glühendes Eisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nicht so gross, dass dieses Metall dem Wasser den Sauerstoff Darstellung durch Leiten von Wasser-

*) In diesem wie in allen folgenden Fällen beziehen sich die Formelgleichungen mit theilweise durchstrichenen Symbolen auf die Anwendung der letzteren im Sinne der weiter unten zusammengestellten und erläuterten Atomgewichte unter der Ueberschrift: die neueren chemischen Theorien.

dampf über glühendes Eisen,

ohne Anwendung von Wärme entziehen könnte. Leitet man aber über glühendes Eisen Wasserdampf, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Eisen, und der Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:

Wasser {Wasserstoff . . . . Wasserstoff
{Sauerstoff ⟶ Eisenoxyd
Eisen . . . . ⟶

durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure auf Zink oder Eisen.

d. Indem man metallisches Zink oder Eisen mit Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure behandelt. Der Vorgang wird bei Anwendung von Chlorwasserstoff und Zink durch folgendes Schema versinnlicht:

Chlorwasserstoff {Wasserstoff . . . . . . Wasserstoff
{Chlor ⟶ Chlorzink
Zink . . . . ⟶

und durch die Formelgleichungen

$$HCl + Zn = ZnCl + H$$

oder:

$$2\,HCl + Zn = Zn\,Cl_2 + 2\,H.$$

Wenn das Zink nicht vollkommen rein ist, besitzt das bei dieser Darstellungsweise sich abscheidende Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch, der von einer geringen Menge dem Wasserstoffe beigemengter fremder Gase herrührt. Auch das durch Behandlung von Eisen mit Wasser und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas besitzt einen ähnlichen Geruch und ist nicht vollkommen rein.

Affinitätsverhältnisse des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff hat eine viel geringere Affinität zu anderen Elementen als der Sauerstoff und man kennt daher auch nicht so viele Verbindungen des Wasserstoffs, wie vom Sauerstoff bekannt sind. Die grösste Affinität zeigt der Wasserstoff zum Sauerstoff, zum Chlor und einigen dem Chlor ähnlichen Elementen, mit denen er sich unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet.

Merkwürdiges Verhalten zu gewissen Metallen.

Er erscheint in dieser Beziehung, sowie auch dadurch, dass er sich eminent elektropositiv erweist, den Metallen am nächsten verwandt. Man hat auch mehrfach die Vermuthung ausgesprochen, dass er der Dampf eines höchst flüchtigen Metalls sein möchte. Diese Vermuthung hat an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seit Graham uns die merkwürdige Thatsache kennen lehrte, dass gewisse Metalle, vor allem Palladium, sich mit dem Mehrhundertfachen ihres Volumens an Wasserstoffgas beladen können, welchen sie bei gewöhnlicher Temperatur, auch nicht an den luftleeren Raum abgeben, sohin mit einer gewissen Kraft zurückhalten, ohne ihre metallischen Eigenschaften einzubüssen, wohl aber um dadurch in Leitungsfähigkeit, magnetischem Verhalten, specifischem Gewichte und auch in gewissen chemischen Eigenschaften nicht unwesentlich modificirt zu werden.

Der Wasserstoff wirkt reducirend.

Vermöge seiner Affinität zum Sauerstoff ist er ein gutes Reductionsmittel, er besitzt kräftig reducirende Eigenschaften, d. h. wenn er mit Sauerstoffverbindungen unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entzieht er solchen den Sauerstoff, indem er, mit die-

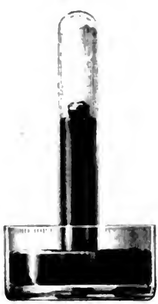
sem sich vereinigend, Wasser bildet. Vorzugsweise werden Metalloxyde durch Wasserstoff in der Wärme leicht reducirt. Auch Chlor- und Schwefelmetalle zersetzt er häufig in ähnlicher Weise, indem er sich mit dem Chlor und Schwefel dieser Verbindungen vereinigt und so die Metalle frei macht. Durch Compression des Wasserstoffgases scheinen die reducirenden Wirkungen desselben gesteigert zu werden.

Geschichtliches. Das Wasserstoffgas war unter dem Namen brennbare Luft, als eine durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren sich entwickelnde Gasart, schon im 16ten Jahrhundert von Paracelsus gekannt. Cavendish und Watt zeigten 1781, dass das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei. Lavoisier dagegen lehrte zuerst das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, scheiden. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Die Methode der Darstellung des Wasserstoffgases durch Zersetzung des Wassers mittelst Kalium oder Natrium ist nicht vortheilhaft, aber um die Zersetzung des Wassers zu veranschaulichen, für einen Collegienversuch sehr geeignet. Man verfährt dabei wie folgt:

Fig. 19.



Man füllt in einer Quecksilberwanne (Fig. 19) einen Glascylinder mit Quecksilber und lässt in den oberen Theil desselben etwas Wasser aufsteigen. Sodann bringt man ein Stückchen Natrium, welches man in Fliesspapier einwickelt, damit es sich nicht mit dem Quecksilber legire, unter die Glocke; das Natrium steigt rasch in dem Quecksilber in die Höhe und gelangt zum Wasser, dessen Zersetzung sofort beginnt. Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittelst Natrium.

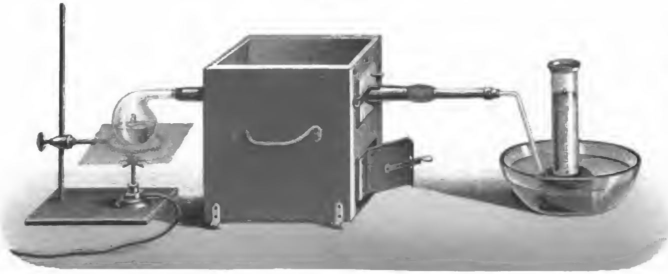
Den Versuch in einer mit Wasser ganz gefüllten Glocke anzustellen, ist nicht gerathen, denn es treten dabei nicht selten, namentlich bei Anwendung von altem, lange unter Steinöl aufbewahrtem Natrium, aus noch nicht genügend aufgeklärten Ursachen Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man einen, an beiden Enden offenen Flintenlauf mit Spiralen rostfreien Eisendrahtes, oder auch wohl mit kleinen eisernen Stiften, die aber oxydfrei sein müssen, und steckt den Flintenlauf durch einen Ofen, so dass die beiden Enden desselben aus dem Ofen hervorragen. An das eine Ende befestigt man hierauf mittelst eines durchbohrten Korkes eine kleine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Retorte, an das andere Ende in gleicher Weise ein Gasleitungsrohr, welches in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Der Flintenlauf, so weit er im Ofen liegt, wird durch Kohlen allmählich bis zum Rothglühen erhitzt, und nun das Wasser in der Retorte durch eine untergestellte Weingeistlampe zum Kochen gebracht. Der sich entwickelnde Wasserdampf streicht durch das glühende Eisen und wird hier zum Theil zersetzt, das Wasserstoffgas entweicht durch die Gasleitungsröhre und kann in geeigneten Gefässen über Wasser aufgefangen werden. Fig. 20 (a. f. S.) versinnlicht den Apparat. aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

Darstellung aus Zink, Wasser und Schwefelsäure.

Die gewöhnlichste und ausgiebigste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. Wenn es nicht auf ab-

Fig. 20.



solute Reinheit des Gases ankommt, so verfährt man einfach wie folgt: Gewalztes und in kleine Stückchen zerschnittenes Zinkblech, oder sogenanntes gekörntes Zink (letzteres erhalten durch Eingiessen des geschmolzenen Metalls in bewegtes Wasser) bringt man in eine Gasentwickelungsflasche, füllt dieselbe hierauf zur Hälfte mit Wasser und fügt einen doppelt durchbohrten Stopfen luftdicht an, durch dessen eine Bohrung eine sogenannte Trichterröhre bis nahe auf den Boden der Flasche geht, während in die andere Bohrung eine Gasleitungsröhre eingefügt ist, die in die pneumatische Wanne führt. Fig. 21 zeigt den einfachen Apparat.

Ist Alles so vorgekehrt, so giesst man durch die Trichterröhre nach und nach in kleinen Antheilen reine concentrirte Schwefelsäure ein, worauf sogleich

Fig. 21.

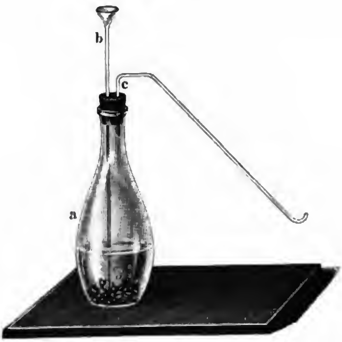


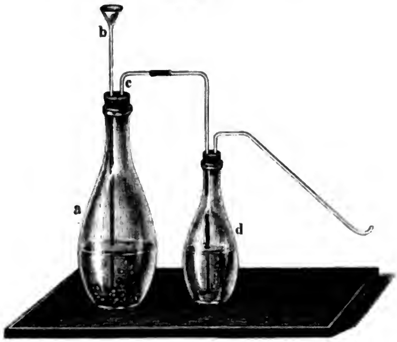
Fig. 22.



die Gasentwickelung beginnt. Soll das Gas aufgefangen werden, so darf dies erst dann geschehen, wenn die Gasentwickelung bereits einige Zeit im Gange

gewesen und eine aufgefangene Probe ohne jede Verpuffung ruhig verbrennt, indem früher dem Gase die vorher im Apparate befindliche atmosphärische Luft beigemischt ist, und dasselbe daher ein explosives Gasgemenge darstellt. Statt des Apparates Fig. 21 kann auch der Fig. 22 abgebildete dienen. Die zweifach tubulirte Entwickelungsflasche macht eine doppelte Korkbohrung überflüssig. Will man das Gas reiner haben, so lässt man dasselbe, bevor man es in die pneumatische Wanne leitet, durch eine zweite Flasche, eine sogenannte Waschflasche, gehen (d. h. eine Flasche, worin das Gas ge-

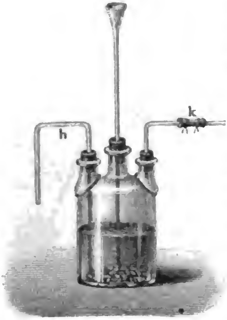
Fig. 23.



reinigt, gewaschen wird), welche zur Hälfte mit Kalilauge oder Kalkmilch gefüllt ist. Diese Flüssigkeiten halten nämlich die mechanisch mit übergerissene Schwefelsäure und ausserdem Schwefelwasserstoff, eine gewöhnliche Verunreinigung des auf diesem Wege gewonnenen Gases, zurück. Siehe Fig. 23.

Wenn grössere Quantitäten von Wasserstoffgas darzustellen sind, so ist bei den obigen Apparaten der Umstand unangenehm, dass, sobald die Zinkvitriollösung, welche bei der Zersetzung entsteht, eine gewisse Concentration erreicht hat, die Gasentwickelung nur noch sehr träge von Statten geht, auch wenn neue Schwefelsäure nachgegossen wird. Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zur Beseitigung dieses Uebelstandes ist nachstehende (s. Fig. 24).

Fig. 24.



Das Gasentwickelungsgemisch befindet sich in der geräumigen dreihalsigen Flasche (solche mehrhalsige Flaschen heissen Woulf'sche Flaschen); durch den einen Hals oder Tubulus der Flasche geht das Gasleitungsrohr, welches bei *k* eine Kautschukverbindung hat, durch den mittleren Tubulus die Trichterröhre, und durch den dritten eine zweimal unter rechtem Winkel gebogene Schenkelröhre *h*, deren längerer Schenkel in die Entwickelungsflasche und unter das Niveau der Flüssigkeit reicht, während der kürzere Schenkel nach aussen mündet. Geht die Gasentwickelung nur noch träge von Statten, so schliesst man die Kautschukverbindung

bei *k* mittelst eines Quetschhahns, oder auch wohl mittelst der Finger; indem dadurch der Austritt des Gases verhindert wird, drückt letzteres sogleich auf die Flüssigkeit, und treibt dieselbe durch die Schenkelröhre *h* heraus. Man kann daher die concentrirte Lösung aus dem Apparate entfernen, ohne ihn aus einander zu nehmen und durch die Trichterröhre wieder Wasser und Schwefelsäure eintragen, wobei man nur dafür zu sorgen hat, dass Zink im Ueberschuss vorhanden ist.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass man nur bei Anwendung von vollkommen reinem Zink und reiner Schwefelsäure ein reines Gas erhält; nimmt man käufliches Zink, so ist das Gas durch mehrere Beimengungen verunreinigt, welche dem Gase einen unangenehmen Geruch ertheilen, die jedoch dadurch beseitigt werden können, dass man das Gas durch Röhren leitet, welche grobgepulverte Holzkohle enthalten.

Trocknen von Gasen.

Auch bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure enthält aber das auf obige Weise dargestellte Wasserstoffgas noch eine Beimengung; es ist nämlich feucht, d. h. es enthält Wasserdampf beigemengt. Indem nämlich das Gasentwickelungsgemisch sich von selbst erwärmt, wird daraus Wasser dampfförmig, welches sich dem entweichenden Gase beimischt. Wird letzteres dann über Wasser aufgefangen, so nimmt es auch daraus Wasserdampf auf, da das Wasser bei allen Temperaturen über 0^0 zum Theil dampfförmig wird. Wenn man daher Wasserstoffgas trocken anwenden will, so muss man es nicht über Wasser, sondern über Quecksilber auffangen und vorher durch Röhren leiten, welche Substanzen enthalten, die das Wasser begierig zurückhalten. Eine solche Substanz ist Chlorcalcium. Man giebt dieses in groben Stücken in ein langes und weiteres Glasrohr, welches man zwischen der Gasleitungsröhre und dem Gasentwickelungsapparate einfügt. Siehe Fig. 25.

Statt des Chlorcalciums kann man auch concentrirte Schwefelsäure anwenden, eine Substanz, welche wo möglich noch begieriger, als Chlorcalcium, Feuchtigkeit aufnimmt. Die einfachste Art ihrer Anwendung besteht darin, dass man Bimsstein, in kleinen Stücken mit Schwefelsäure befeuchtet, in einem Thontiegel ausglüht, hierauf abermals mit concentrirter Schwefelsäure tränkt und nun in eine der Raumersparniss wegen U-förmig gebogene Röhre, Fig. 26, bringt, welche man zwischen den Gasentwickelungsapparat und der Gasleitungsröhre einschaltet. Statt des Bimssteins kann man endlich mit Schwefelsäure befeuchtete böhmische Glasperlen in die Trockenröhre bringen.

Fig. 25.

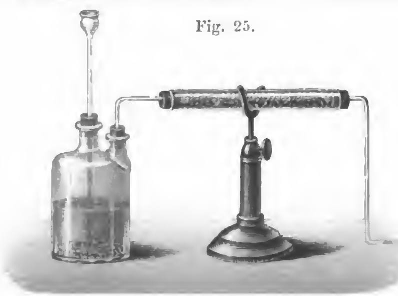
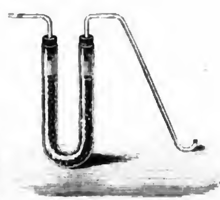


Fig. 26.



Beim Auffangen des Wasserstoffgases über Quecksilber verfährt man genau so, wie beim Auffangen der Gase über Wasser. Die Wannen sind aber des

hohen Preises des Quecksilbers und seiner Schwere wegen kleiner und entweder aus Marmor, Porzellan oder Gusseisen verfertigt.

Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases lässt sich durch eine Reihe ebenso einfacher, als eleganter Experimente erläutern. Experimentelle Beweise:

1) Man füllt einen Cylinder mit Wasserstoffgas, verschliesst seine Mündung mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus, stellt ihn mit der Mündung nach oben auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2) Man füllt einen zweiten Cylinder in gleicher Weise mit Wasserstoff, bringt ihn mit der Glasplatte verschlossen aufrecht auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab, nähert aber der Mündung das brennende Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Secunden; da dann das Gas bereits entwichen ist, findet eine Verpuffung nicht mehr statt und das in den Cylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort; 3) ein dritter mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder wird aus der pneumatischen Wanne herausgehoben und mit der Mündung **nach abwärts** in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, lässt sich das Wasserstoffgas in dem Cylinder auch noch nach mehreren Minuten durch seine Verbrennlichkeit nachweisen. 4) Einen vierten Cylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, dass sich das Gas aus diesem Cylinder in einen andern überfüllen lässt; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Cylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung nach abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und lässt das Gas durch passende Neigung des Cylinders in den oberen ausströmen (vgl. Fig. 27). Nähert man nun dem früher mit Luft, nun mit Wasserstoff gefüllten Cylinder ein brennendes Kerzchen, so erfolgt schwache Verpuffung, während in dem andern Cylinder, wenn man lange genug gewartet hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt.

Fig. 27.



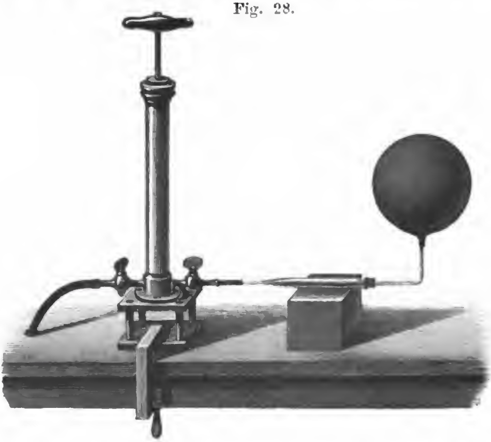
Weniger einfach, aber ebenso belehrend sind folgende Versuche:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem man sie an ein mit Wasserstoff gefülltes Gasometer, oder auch wohl an den Gasentwickelungsapparat, Fig. 25, anfügt und so lange Wasserstoffgas einleitet, bis sie damit gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser dergestalt, dass ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Oeffnet man nun den Hahn und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Grösse erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 29 (a. f. S) zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre. dass Wasserstoff sehr leicht,

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Glasröhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefalzt hat, so dass er gewissermaassen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen eines Luftballons im Kleinen das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 15 Centimeter (6 Zoll) im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Collodium, wie man selbe im Handel bekommt, nachdem man ihn sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgase, indem man ihn, gut zusammengedrückt, mit seiner Oeffnung an den Gasentwickelungsapparat, Fig. 25, oder auch wohl an ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gasometer anfügt, nachdem man in letzterem Falle zwischen dem Gasometer und dem Ballon, zum Trocknen des Gases, eine Chlorcalciumröhre angebracht

Fig. 28.



hat. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus- und atmosphärische Luft eintritt.

Wenn man Ballons von Kautschuk, wie sie gegenwärtig in den Handel kommen, mit Wasserstoffgas füllen will, so muss dies unter stärkerem Drucke geschehen. Zu diesem Behufe schaltet man zwischen den das Wasserstoffgas enthaltenden Gasbehälter und den zu füllenden Ballon eine einfache Druckpumpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas so lange in den Ballon eingepresst wird, bis er sich genügend gefüllt hat und prall geworden ist. Fig. 28 versinnlicht die Vorrichtung.

Fig. 29.



dass er brennbar.

Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten mittelst des Apparates Fig. 30 zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bajonnetförmigen Röhre ausströmende Gas erst an, nachdem die Gasentwickelung bereits einige Zeit im Gange gewesen und man sicher ist, dass alle atmosphärische Luft bereits ausgetrieben ist. Zündet man das ausströmende Gas vorher an, so erfolgt

unausweichlich Explosion und Zertrümmerung des Apparates. Bei diesem, so wie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 31

Fig. 30.

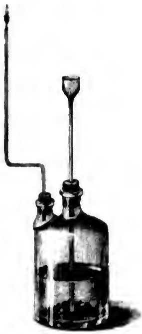


Fig. 31.



Fig. 32.



veranschaulicht; dadurch wird vermieden, dass die untere Oeffnung dieser Röhre durch das sich bald in Tropfen daran verdichtende Wasser verstopft wird, indem sich bei geradem Abschnitte des Rohrendes stets ein Tropfen Wasser vorschiebt, und dadurch die regelmässige Ausströmung des Gases unterbricht.

Hält man über den obigen, oder einen noch einfacheren Wasserstoffentwickelungsapparat, wie ihn Fig. 32 zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, eine vollkommen trockene, nicht zu enge Glasröhre, wie es in der vorstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist; oder in Ermangelung einer solchen Glasröhre einen engen langen Glascylinder, so entsteht ein eigenthümlicher, durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso je nach ihrer Weite. Dieses Phänomen hat man die **chemische Harmonika** genannt. Nothwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dass die Gasentwickelung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Oeffnung der Röhre eng, und die Glasröhre nicht zu kurz sei. Chemische Harmonika.

Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigenthümlich, denn nach neueren Untersuchungen kann sie durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrirende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, dass man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet und der Mündung derselben einen brennenden Spahn nähert. Giesst man hierauf Wasser in

die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen ferner, dass die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt ein anderer Versuch, durch welchen man Sauerstoff in Wasserstoffgas brennen lässt.

Experimentelle Beweise, dass die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich grosse Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Oeffnung heraus und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mündung der Flasche lose verschliessenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche, während des Hinaufführens, und brennt nun im Innern der Flasche scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schliessen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden Gase einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, dass das Feuer an der Berührungsfläche der Gase entsteht.

dass das Product der Verbrennung Wasser ist,

Das Product der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im Sauerstoffgase ist Wasser. Dies lässt sich durch einen einfachen Versuch beweisen.

Fig. 33.

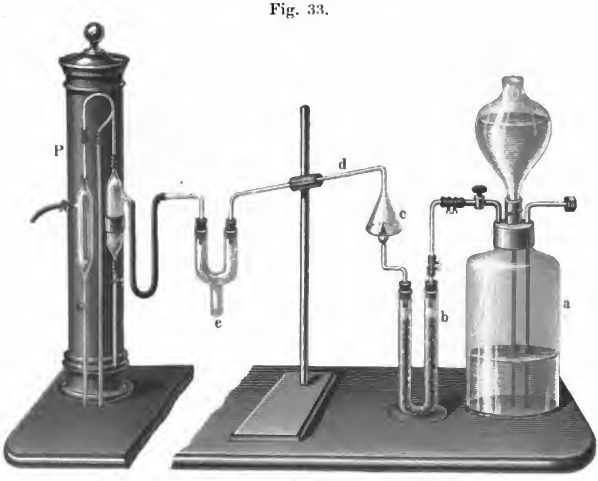


Fig. 33. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* enthaltene Wasserstoffgas gelangt durch Oeffnen des Hahns in die mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre *b*, wird hier vollkommen getrocknet und entweicht aus der bajonnetförmig gebogenen Glasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und stülpt über die Flamme einen Glastrichter von 6 bis 8 Centimeter Mündungsweite, welcher in der aus dem Holzstiche sich ergebenden Weise an eine ungefähr $^3/_4$ bis 1 Meter lange, ungefähr 1 Centimeter weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Diese Röhre ist mit dem zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Rohre *e*, und dieses mit der Wasserluftpumpe oder einer andern Aspiratorvorrichtung in luftdichter

Verbindung. Die Röhre *e* kann übrigens durch eine weite mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehene Proberöhre ersetzt werden. Auch kann der Trichter, statt an das Rohr *d* angelöthet zu sein, vermittelst eines Korkes, oder eines Kautschukschlauchs an dasselbe befestigt werden. In der Abbildung ist die Röhre *d* des Raumes wegen verkürzt dargestellt. Die Wasserstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen lässt, vergrössert man nur allmählich, um das Springen des Trichters zu verhüten; auch lässt sich die Aspiration leicht so reguliren, dass kein unverdichteter Wasserdampf in die Aspirationsvorrichtung gelangt. Von 20 Liter Wasserstoffgas bekommt man in einer halben Stunde 15 bis 16 Grm. Wasser (Wöhler). Damit der Versuch beweisend sei, ist es absolut nöthig, das Gas vorher durch Chlorcalcium völlig zu trocknen, wie es in Fig. 33 auch durch die Röhre *b* angedeutet ist, weil sonst der Einwand gemacht werden könnte, das Wasser stamme von der aus dem Gasbehälter mit übergerissenen Feuchtigkeit.

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung nach unten gekehrt heraus und führt sogleich, wie Fig. 34 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze verlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

dass der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, ist folgende (Fig. 35), die sich auch durch ihre vollkommene Gefahrlosigkeit empfiehlt.

Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise,

Fig. 34.



Fig. 35.



Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahne *s* versehene Glasglocke *C*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Drittheilen mit Wasserstoffgas und lässt dann in selbe noch so viel Sauerstoffgas aus einem Gasometer etc. eintreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist. Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahne *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann beide Hähne *r* und *s* und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne herab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht

hin, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemische, und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schliesst man wieder die Hähne, schraubt die Blase sammt der dazu gehörigen Metallfassung ab, und schraubt an letztere nun eine enge Glasröhre. Bringt man nun die Mündung dieser Glasröhre in eine mit concentrirtem Seifenwasser gefüllte grosse Porzellanschüssel, öffnet hierauf den Hahn und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in letzterem, einen grossblasigen Schaum bildend, zahlreiche mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach Entfernung der Blase mit einem glimmenden Spahn berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knalle verbrennen. Man muss die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen und den Hahn wieder schliessen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodiren lassen, so muss man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich gross, so werden sie meist zerschmettert.

durch Platinschwamm.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen oder Glascylinder mit Knallgas, indem man sie zu zwei Drittheilen mit Wasserstoff und zu einem Drittheil mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen, an einem Ende nach abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

Fig. 36.



Um das Erglühen des Platinschwammes, wenn auf selben Wasserstoffgas strömt, anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffentwickelungsapparates, am zweckmässigsten des in Fig. 30 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Factum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 36.

Döbereiner's Zündmaschine.

Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der die Glocke *b* schliessende Hahn *e* der übergreifenden Metallfassung des Glases *c* geschlossen bleibt, da die Glocke *b* atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffentwickelung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Lässt man nun dieses Wasserstoffgas durch Oeffnen des Hahns auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

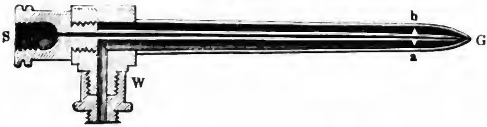
Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken bewerkstelligt man am besten mittelst der elektrischen Pistole.

Knallgasgebläse.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses, von welchem es verschiedene Constructionen giebt, unter denen aber nachstehende wegen ihrer Einfachheit den Vorzug verdienen dürfte.

Bei allen Knallgasgebläsen kommt es darauf an, das Gasgemenge nicht aus einem gemeinschaftlichen Behälter ausströmen zu lassen, da sich sonst beim Anzünden die Verbrennung in das Innere dieser Behälter fortpflanzen und höchst gefährliche Explosionen veranlassen würde, sondern die einzelnen Gase aus verschiedenen getrennten Gasbehältern in eine Ausströmungs-

Fig. 37.



rohre zu leiten, in der sie sich erst nahe an der Mündung derselben mit einander vermischen. Dies wird sehr zweckmässig durch das Ansatzrohr von Maugham bewerkstelligt, Fig. 37.

Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung *G* führenden, und einen weiteren bei *W* seitlich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Canal; bei *a* ist an dem inneren Canale ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet. Der Gebrauch dieses Rohres wird durch Fig. 38 versinnlicht.

Fig. 38.



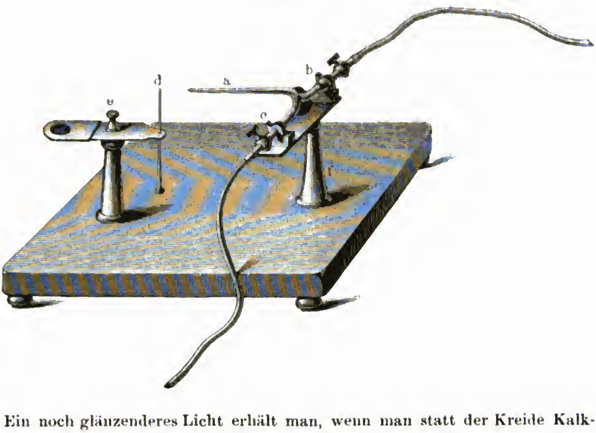
Mittelst der am Ansatzrohre bei *S* befindlichen Schraube schraubt man dasselbe an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer und verbindet die seitliche Oeffnung des Ansatzrohres bei *W* mittelst eines Kautschukschlauches mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasometer. Man lässt zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohrs bei *G* an und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffgasometer Sauerstoff zu. Die anfangs grosse Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, dass nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab;

ebenso schmelzen Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verbrennt er sogar unter Funkensprühen.

Drummond's Licht. Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dasselbe weissglühend und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dass die Flamme einer Kerze als Schatten an einer weissen vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummond's Vorschlag zum Signallichte auf Leuchtthürmen, (Dissolving views.) später zu den sogenannten *Dissolving views* oder Nebelbildern, und endlich in der medicinischen Diagnostik zur Beleuchtung der tieferen Parthieen des Schlundes und des Kehlkopfs benutzt.

Einen anderen noch bequemeren Knallgasapparat zeigt Fig. 39. Durch *b* gelangt aus einem Gasometer Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die der Maugham'schen ähnliche Röhre *a*, in der die beiden Gase bis zur Ausmündung getrennt strömen und sich hier erst vermischen; *d* ist ein Metalldorn, der nach auf- und abwärts bewegt werden kann und dazu bestimmt ist, die Kreide zum Drummond'schen Licht, den Pfeifenstiel mit dem Quarzsplitter etc. zu tragen. Derselbe lässt sich mittelst einer Vorrichtung bei *e* auch nach vor- und rückwärts schieben, ebenso ist die Vorrichtung *a b c* auf dem Stativ *f* um ihre Achse und nach auf- und abwärts beweglich.

Fig. 39.



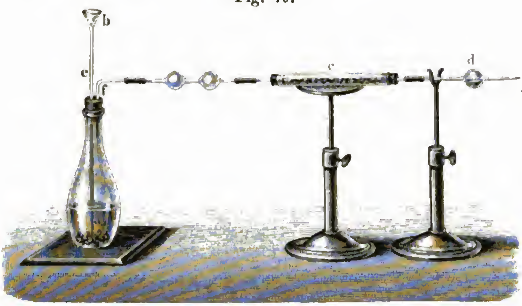
Ein noch glänzenderes Licht erhält man, wenn man statt der Kreide Kalkstifte anwendet, die man sich in folgender Weise herstellt: Carrarischer Marmor, frei von dunkeln Adern, wird in Stücken von 10 bis 15 Quadratcentimeter, wie er in den Marmorwerkstätten abfällt, in gut ziehenden Oefen mit Cokes zwei Stunden lang bis zur Weissgluth erhitzt, wobei das Anwärmen sehr vorsichtig geschehen muss, da sonst die Stücke springen. Lässt eine herausgenommene Probe sich leicht zerschlagen, so ist die Operation beendigt. Die Stücke werden dann nach dem Erkalten in beliebig grosse Stifte zersägt. Auch die sogenannten Magnesiastifte von *Caron* (aus reiner kieselfreier

Magnesia bereitet, mit wenig Wasser angefeuchtet, in Formen von gehärtetem Stahl gepresst und abermals gebrannt); oder endlich in ähnlicher Weise bereitete Zirkonerdestifte (gebrannte Zirkonerde wird mit borsäurehaltigem Wasser angeknetet und bei der Rothgluth in eisernen Formen gebrannt) geben ein sehr glänzendes Licht.

Für die Fälle, wo man nicht im Besitze der nöthigen Gasometer und dergleichen zur Anstellung der Knallgasgebläseversuche wäre, bemerke ich, dass mittelst der in Fig. 15 abgebildeten Mitscherlich'schen Schmelzlampe nahezu dieselben Wirkungen erzielt werden können. Da der Weingeist eine sehr wasserstoffreiche Substanz ist, so wird, wenn wir in die Flamme desselben Sauerstoffgas einleiten, eben auch eine Knallgasflamme erzeugt. Auch kann statt des Wasserstoffgases Leuchtgas benutzt werden.

Die kräftig reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dass man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet. Einen hierzu dienenden Apparat zeigt Fig. 40. Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Fig. 40.



Ein Wasserstoffentwickelungsapparat *a* ist mit einer Trichterröhre *b*, mit der Chlorcalciumröhre *c* und diese mit einer Kugelröhre *d* luftdicht verbunden, in welcher sich Kupferoxyd befindet. Man erhitzt die Kugel der Kugelröhre und lässt das in *c* getrocknete Wasserstoffgas darüber strömen. Es wird alsbald reducirt und nimmt die bekannte rothe Farbe des Kupfers an.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen. Die eine Verbindung: das Wasser, entsteht durch chemische Vereinigung von 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas. Da aber das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1, jenes des Sauerstoffs = 16 ist, d. h. da die Gewichte gleicher Volumina von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 1 : 16 stehen, so vereinigen sich dem Gewichte nach 2 Gewichtstheile Wasserstoff = 2 Vol. mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff = 1 Vol. zu 18 Gewichtstheilen Wasser; oder es enthält das Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Wasser auf je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff. Die andere Verbindung: das Wasserstoffsuperoxyd, enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff.

Wasserstoffoxyd. — Wasser.

HO	$H_2\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 9. Molekulargewicht = 18. Volumgewicht des Wassergases (specif. Gewicht Wasserstoff = 1) 9. Volumgewicht des Wassergases (atmosphär. Luft = 1) 0·623. Specif. Gewicht des flüssigen Wassers = 1. 100 C.C. Wasserdampf wiegen bei 0° und 760 Mm. Luftdruck 0·8064 Grm. (9 Krith = 9 × 0·0896 = 0·8064). Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 88·89, Wasserstoff 11·11. Absol. Gewicht: 1 C.C. bei + 4° C. und 760 Mm. Druck = 1 Grm.

Eigenschaften.

Das Wasser stellt über 0° und unter 100° C. eine farblose, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit dar, nimmt aber auch schon bei diesen Temperaturen Gasgestalt an, es verdunstet. Dieser Uebergang des Wassers in den gasförmigen Zustand erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist, oder je geringer der Druck, der auf seiner Oberfläche lastet. Bei einer Temperatur von 100° C. oder 80° R. und einem Luftdrucke von 760 Mm. beginnt es zu sieden, d. h. sich unter Erscheinung des sogenannten Kochens vollständig in Dampf zu verwandeln. Bei einem geringeren Luftdrucke beginnt es schon bei einer Temperatur zu sieden, die unter 100° C. liegt und zwar erniedrigt sich der Siedepunkt mit Abnahme des Luftdrucks in einem bestimmten Verhältnisse. Da nun der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so sinkt auch mit letzterer der Siedepunkt des Wassers. Auf einem Berge von etwa 1000 Meter Höhe siedet es bei etwa 98° C.; auf dem Montblanc bei einem Luftdruck von 423·7 Mm. bei 84·4° C. Das Wasser gehört zu den Körpern, die alle drei Aggregatzustände annehmen können; denn bei 0° wird es fest, es wird zu Eis, es gefriert [1]).

Das Wasser hat bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft des Wassers ist die Ausnahme, die es von dem allgemeinen Gesetze macht, wonach die Körper, je mehr sie abgekühlt werden, desto mehr sich zusammenziehen, d. h. ihr Volumen vermindern. So wie alle Körper, dehnt es sich durch Erwärmung aus; wird bis auf 100° C. erwärmtes Wasser allmählich abgekühlt, so zieht

[1]) Wenn man Wasser sehr allmählich abkühlt, und der vollkommensten Ruhe überlässt, so kann man seine Temperatur bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigen, ohne dass es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt aber augenblicklich das Gefrieren.

es sich immer mehr zusammen, bis seine Temperatur bis auf + 4° C. gesunken ist; wird es nun noch weiter abgekühlt, so fängt es an sich wieder auszudehnen, bis es 0° erreicht hat und gefriert. Das Wasser hat sonach bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit; d. h. es nimmt bei gleichem Gewichte bei dieser Temperatur den kleinsten Raum ein. Diese Anomalie erklärt, warum Eis einen grösseren Raum einnimmt als Wasser, und warum verschlossene, mit Wasser vollkommen gefüllte Gefässe springen, wenn die Temperatur so sehr sinkt, dass das in ihnen enthaltene Wasser gefriert. Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren erfolgt mit unwiderstehlicher Gewalt und zersprengt die festesten Bausteine, die dicksten Bomben. Diese Anomalie erklärt ferner, warum Eis leichter als Wasser ist. In der That, setzen wir das specifische Gewicht des Wassers = 1, so ist das des Eises = 0·94. Wird Wasser von 0° C. erwärmt, so zieht es sich zusammen, bis es die Temperatur von 4° C., seine grösste Dichtigkeit, erreicht hat; dann aber dehnt es sich aus, und fährt fort sich auszudehnen, bis es in Dampf verwandelt ist.

Wichtige Consequenzen dieser Anomalie.

Wasserdampf, Dunst, Nebel, Wolken.

Der Wasserdampf oder das Wassergas, aus Wasser bei 100° C. entstanden, nimmt einen 1689mal grösseren Raum ein, als das tropfbarflüssige Wasser; unter 100° C. abgekühlt, wird der Wasserdampf wieder flüssig. Im gewöhnlichen Zustande ist der Wasserdampf vollkommen durchsichtig und unsichtbar. Der sichtbare sogenannte Wasserdampf, der sich über der Oberfläche heissen Wassers zeigt, ist theilweise bereits verdichtetes Wasser, ausserordentlich kleine Tröpfchen bildend. Dasselbe sind Nebel und Wolken.

Schnee- und Eiskrystalle.

Das Festwerden des Wassers, das Gefrieren desselben ist eine wahre Krystallisation. Die Krystallform des Wassers ist nicht immer sehr deutlich im Eise ausgesprochen; doch lässt sich an den Eisblumen an unseren Fenstern im Winter und an den Schneeflocken, die aus einer grossen Anzahl regelmässig gruppirter Kryställchen bestehen, nachweisen, dass die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten starren Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind in der Regel abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich im Allgemeinen mehr auf als in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heisst dann eine kalt gesättigte Lösung.

Manche Substanzen sind in Wasser so sehr löslich, dass sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich in selbem aufzulösen.

Zerfliessliche und verwitternde Substanzen.

Solche Substanzen zerfliessen an freier Luft und werden deshalb zerfliessliche genannt. Andere Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab und zerfallen dabei, anfänglich krystallisirt, zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Auch Gase sind in Wasser löslich, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, werden davon absorbirt. Die Löslichkeit der Gase ist aber ebenfalls sehr verschieden und von der Temperatur und dem auf dem Wasser lastenden Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers und je grösser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoffe im Wasser eine bedeutende ist, so erfolgt doch die Zersetzung des letzteren auf mannigfache Weise. Der einfachste Weg, um das Wasser in seine beiden Bestandtheile zu zerlegen, ist der galvanische Strom, wodurch es in Sauerstoff und Wasserstoff zerfällt.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Bei der Elektrolyse des Wassers beobachtet man, dass das am negativen Pole sich abscheidende Wasserstoffgas in jedem Zeitabschnitte des Processes genau das Doppelte des Raumes einnimmt, wie das gleichzeitig am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas, dass mithin das Wasser dabei in 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zerfällt. Bei der Bildung von Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet man dem Obigen entsprechend, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden.

Da, wie bereits Seite 60 auseinandergesetzt wurde, die specifischen Gewichte, d. h. die Volumgewichte der sich verbindenden Gase auch das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Gase vereinigen, so muss sich aus den specifischen Gewichten, d. h. den Volumgewichten des Wasserstoffs und Sauerstoffs unter Zugrundelegung des Umstandes, dass sich zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff verbinden, auch die gewichtliche procentische Zusammensetzung des Wassers ergeben.

Dieses wird aus nachstehender graphischer Darstellung sofort klar, zu welcher nur zu bemerken ist, dass gleiche Volumina Wasserstoff und Sauerstoff in dem Gewichtsverhältnisse von 1 : 16 stehen, so wie dass uns die Quadrate die gleichen Räume mit dem dazu gehörigen Gewichte versinnlichen sollen, das Doppelquadrat dagegen das Verhältniss des Raumes des gebildeten Wasserdampfes, zu dem ursprünglichen Volumen der beiden Gase vor der Vereinigung andeutet. Das Symbol des Sauerstoffs: O, ist in dieser Darstellung mit einem horizontalen Strich versehen, im Sinne seines Volumgewichts = 16 benutzt, während uns das undurchstrichene O bekanntlich 8 Gewichtstheile bedeutet.

H 1				
H 1	+	Θ 16	geben:	H_2Θ 18

2 Vol. H + 1 Vol. Θ geben 2 Vol. Wasserdampf.

In 18 Gewichtstheilen Wasser sind mithin 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten, wie viel Wasserstoff und Sauerstoff sind in 100 Theilen Wasser enthalten?

$$18 : 2 = 100 : x = 11{\cdot}11 \text{ Wasserstoff}$$
$$18 : 16 = 100 : x = 88{\cdot}89 \text{ Sauerstoff.}$$

Das Gewicht des durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas gebildeten Wasserdampfs, d. h. das Gewicht des Volumens Wasserdampf, welches dabei gebildet wird, beträgt 18. In dieser Zahl ist aber das specifische Gewicht oder Volumgewicht des Wasserdampfes, d. h. das Gewicht eines Volumens Wasserdampf, 9, gerade 2mal enthalten, es beträgt mithin das Volumen des gebildeten Wasserdampfes 2 Volumina.

Damit stimmt auch das Versuchsergebniss überein. Verpufft man im Eudiometer ein Gemenge von genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, so findet man, dass das Volumen des gebildeten Wasserdampfs $\frac{1}{3}$ weniger beträgt als das Gesammtvolumen der Gase vor ihrer Vereinigung. Die 3 Vol. haben sich daher auf 2 Vol. condensirt.

Das Wasser wird unter Freiwerden des Wasserstoffs durch alle jene Stoffe zersetzt, die wir bereits bei Gelegenheit der Darstellung des Wasserstoffs erwähnt haben, sonach durch Kalium, Natrium und andere Metalle, durch glühendes Eisen, durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch Eisen unter gleichen Bedingungen, durch Chlor u. dgl. m. Ebenso ist auch die Bildung des Wassers bereits beim Wasserstoff besprochen worden. Das Product der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff durch Verbrennung des ersteren, und durch die oben beim Wasserstoff ausführlich erörterten Momente ist stets Wasser. Ebenso erhält man Wasser durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde und durch Compression von Knallgas. *Zersetzung des Wassers.* *Bildung des Wassers.*

Vorkommen. Das Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und es findet sich daselbst als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, ferner in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Schnee, Hagel, Reif, als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Krystall- und Hydratwasser in Mineralien, und endlich als allgemeiner Bestandtheil thierischer und pflanzlicher Organismen. Wasser ist ferner eines der Producte der Verbrennung aller organischen Körper und des Athmungsprocesses der Thiere. Die Ausathmungsluft der Thiere ist mit Wasserdampf nahezu gesättigt. *Vorkommen.*

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluss- und anderes Wasser, ist kein reines, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen und ausserdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden, aufgelöst. Ausserdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt es aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Theil sogenannte anorganische Salze, zum Theil organische Stoffe. Ein grösserer Gehalt an gewissen Salzen, namentlich Kalksalzen macht es zu dem, was man *Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.* *Luftgehalt desselben.*

hartes Wasser nennt. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flusswassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmässige, doch giebt es auch sogenannte heisse Quellen oder Thermen, deren Temperatur + 70 bis + 90° C. und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geysir auf Island). Solche Quellen erhalten ihre Wärme, nach der gegenwärtig herrschenden Ansicht, entweder von Vulcanen und noch nicht erkalteten vulcanischen Massen, oder daher, dass sie aus grosser Tiefe kommen, wo die Temperatur der Erde noch so hoch ist. Es ist nämlich nachgewiesen, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt und es sprechen viele Gründe für die Annahme, dass sich der Erdkern im feurig-flüssigen Zustande befindet. Quellen, welche eine so hohe Temperatur besitzen, sind zuweilen arm an festen Bestandtheilen, meist aber sehr reich daran.

Temperatur der Quellen. Thermen.

Mineralwässer.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Es gehören dazu sonach auch die Thermen. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Kochsalzquellen, Säuerlinge, Stahlquellen u. s. w.

Ein Theil der im gewöhnlichen und in Mineralwässern enthaltenen festen Bestandtheile ist nur mit Beihülfe der im Wasser enthaltenen freien Kohlensäure aufgelöst. Wird solches Wasser zum Kochen erhitzt, so entweicht letztere und gewisse feste Stoffe scheiden sich dann aus. Hierauf gründet sich die Bildung jener erdigen Incrustationen in den Dampfkesseln, welche man Kesselstein nennt. Da aber Wasser schon durch blosses Stehen einen Theil seiner Kohlensäure verliert, so scheidet sich auch ohne Erwärmung ein Theil dieser Stoffe in unseren Wasserflaschen ab und zwar in Gestalt jenes bekannten Beschlages, den dieselben zuweilen nach längerem Stehen des Wassers zeigen. Von der Thatsache, dass gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Porzellanschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand, während reines Wasser sich dabei ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt.

Regen- und Schneewasser.

Regen- und Schneewasser sind beinahe reines Wasser, da solches aber gewöhnlich, bevor man es auffängt, auf die Dächer fällt, so enthält es dann immer etwas von fremden Substanzen aufgelöst; auch führt das Regenwasser viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst oder als Staub mit herab, und enthält constant Spuren von salpetrigsaurem Ammonium.

Darstellung reinen Wassers.

Darstellung reinen Wassers. Reines Wasser kann man mittelst aller jener Methoden erhalten, durch die man die Vereinigung des

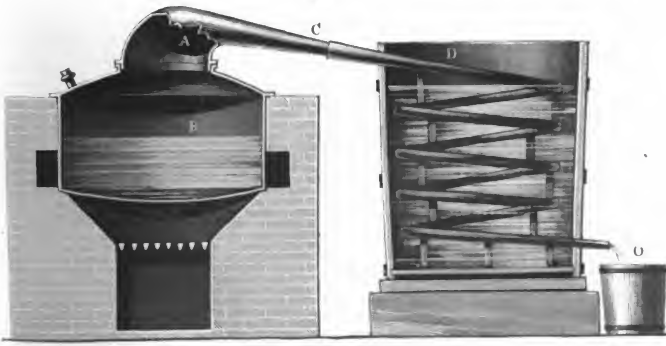
Wasserstoffs mit dem Sauerstoff bewirkt. Die einfachste, ausgiebigste und daher auch allein gebräuchliche besteht aber in der Destillation gewöhnlichen, am besten Flusswassers, wobei die fremden Gase entweichen, die aufgelösten festen Stoffe im Destillationsgefässe zurückbleiben, und das reine Wasser, welches in Gasgestalt als Wasserdampf übergeht, sich bei gehöriger Abkühlung in der Vorlage in flüssiger Gestalt ansammelt. Diese Operation wird gewöhnlich im Grossen ausgeführt. Solches Wasser heisst destillirtes.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grossen wird mittelst verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Fig. 41 eine der gewöhnlichsten Constructionen versinnlicht. **Destillation des Wassers im Grossen.**

Das Destillationsgefäss ist eine grosse kupferne Blase *B*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase schliesst sich der sogenannte Helm *A* an, der bei *C* an das kupferne Kühlrohr *D* angefügt ist. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte, sogenannte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst, da ersteres stets vom kalten Wasser umgeben ist, abgekühlt, verdichtet, und fliessen aus der Mündung als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäss *O*. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein.

Fig. 41.



Eine sehr bemerkenswerthe Anwendung, welche man in der praktischen Chemie vom Wasser macht, ist die Einrichtung der sogenannten Wasserbäder. Diese Apparate dienen dazu, Flüssigkeiten, welche feste Stoffe aufgelöst enthalten, abzudampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in fester Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, dass sie sich bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, bei welchem **Wasserbäder.**

die Temperatur leicht höher steigt; auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Aufspritzen Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen aufs Sorgfältigste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder. Es sind dies in ihrer einfachsten Construction kupferne Kesselchen mit übergreifendem

Fig. 42.

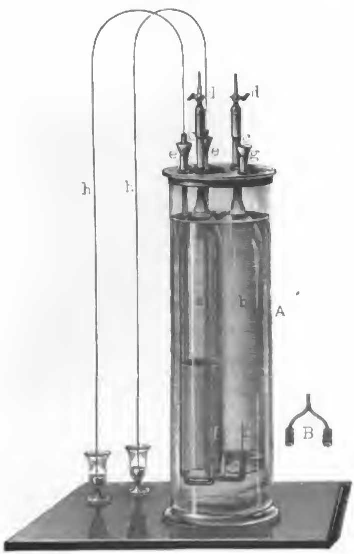


Fig. 43.



Rande, von der in Fig. 42 abgebildeten Form. Beim Gebrauche werden dieselben, mit Wasser nahezu gefüllt, in einen passenden Dreifuss gebracht, mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe erwärmt, und nun die Porzellanschale mit der abzudampfenden Flüssigkeit auf das kupferne Kesselchen gestellt. Da eine siedende Flüssigkeit die constante Temperatur ihres Siedepunktes beibehält, so lange sie nicht gänzlich verdampft ist, und da das Wasser bei 100° C. siedet, so kann die Temperatur des Wassers im Wasserbade auch nicht höher steigen, und die darauf gestellte, abdampfende Flüssigkeit kann ebenfalls nicht heisser werden. Fig. 43 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Fig. 44.



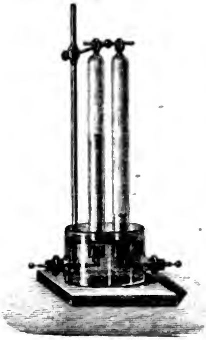
Elektrolytische Zersetzung des Wassers.

Die **elektrolytische** Zersetzung des Wassers veranschaulicht man sehr gut durch den von **Buff** angegebenen Apparat, Fig. 44.

Der Glascylinder *A* ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnun-

gen *cc* gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähte *ff* endigen. Der untere, gebogene Theil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung *g* wird das zu zersetzende, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Wasser eingefüllt. Werden die Poldrähte mit einer Batterie in Verbindung gesetzt, so entwickelt sich am positiven Polende der Sauerstoff, am negativen der Wasserstoff und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs genau das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Oeffnen des Hahns *dd* kann man die Gase getrennt austreten lassen. Will man sie vereinigt austreten lassen, so kann man dies durch einen Bügelröhrenfortsatz *B* bewirken, der dem des Knallgasgebläses, Fig. 39, entspricht, und durch Kautschukröhren mit *dd* in Verbindung gesetzt wird.

Fig. 45.



Der einfachste Apparat zur Wasserzersetzung ist der in Fig 45 abgebildete; er bedarf keiner näheren Erläuterung. Durch diesen Apparat wird das Zerfallen des Wassers in 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas mit einer Prägnanz ermittelt, die nichts zu wünschen übrig lässt. Ein Versuch aber, der das Volumenverhältniss des bei der Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs gebildeten Wasserdampfs zu dem Volumen der Gase vor ihrer Vereinigung, d. h. die Condensation um $\frac{1}{3}$ zur Anschauung brächte, wäre nicht minder belehrend. Ein solcher findet sich mit den dazu gehörigen Apparaten abgebildet und beschrieben in A. W. Hofmann's „Einleitung in die moderne Chemie“ 5. Auflage Seite 60 u. ff. mit Fig. 55. Die ausführliche Beschreibung dieser und zahlreicher ähnlicher Versuche, die volumetrische Analyse in Vorlesungen auszuführen, würde für unseren Zweck zu viel Raum beanspruchen, und es muss daher rücksichtlich derselben auf die Originalquellen verwiesen werden.

Wasserstoffsuperoxyd.

HO_2	$H_2 \Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 17. Molekulargewicht = 34. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1). Procent. Zusammensetzung: Sauerstoff 94,12, Wasserstoff 5,88.

Das Wasserstoffsuperoxyd stellt eine farblose, vollkommen durchsichtige, wasserähnliche Flüssigkeit dar, welche sich jedoch in den übrigen Eigenschaften vom Wasser wesentlich unterscheidet. Abgesehen von ihrer dickflüssigeren, syrupähnlichen Consistenz, besitzt sie einen eigenthümlichen Geruch. Das Wasserstoffsuperoxyd kann ferner bei einer Temperatur von — 30° C. noch nicht zum Gefrieren gebracht werden und zersetzt sich bereits bei einer Temperatur von + 15 bis 20° C. in Wasser und Sauerstoffgas; bei stärkerer Erwärmung tritt diese Zersetzung sehr plötzlich Eigenschaften.

ein und ist zuweilen sogar von Explosion begleitet. Durch Vermischung mit Wasser und durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wird es etwas beständiger, während es durch concentrirte Schwefelsäure ziemlich rasch zersetzt wird. Im luftverdünnten Raume verdunstet es, wenngleich schwieriger als Wasser, ohne Zersetzung. Das Wasserstoffsuperoxyd bleicht Pflanzenfarben, schmeckt herbe, erzeugt einen weissen Fleck auf der Zunge wie auf der Haut, und erregt auf der letzteren heftiges Jucken.

Zu gewissen anderen Körpern zeigt das Wasserstoffsuperoxyd ein sehr merkwürdiges Verhalten. Wird es nämlich mit fein zertheiltem Platin, Gold, Silber, Osmium, oder mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei, und gewöhnliches Wasser bleibt zurück, ohne dass die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuperoxyde aber eine Säure zu, so geht auch die Hälfte des Sauerstoffs von ersterem gasförmig fort, und es bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und entweichenden Sauerstoff zersetzt; mit dem letztern entweicht aber auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwickelung. Auch manche organische Substanzen, wie Blut oder der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxydes. Fügt man zu dem Wasserstoffsuperoxyde, wenn es sich durch Erwärmen, oder durch Contact mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen, bewirken noch viele andere eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes, und werden gleichzeitig dadurch zersetzt. So wird Uebermangansäure dadurch zu Manganoxyd und bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul reducirt; Chromsäure zu Chromoxyd; Bleisuperoxyd zu Bleioxyd; Silbersuperoxyd zu Silberoxyd; unterchlorigsaures Natron setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um, aus welcher Thatsache hervorgeht, dass das Wasserstoffsuperoxyd auch sehr energische Reductionswirkungen hervorbringen kann, wobei sein Sauerstoff zum Theil entweicht und gewöhnliches Wasser zurückbleibt.

Wegen des Umstandes, dass das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt, gehört es andererseits zu den sehr kräftig oxydirenden Substanzen; so oxydirt es Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd; auch scheidet es aus Jodkalium freies Jod ab, indem es das Kalium oxydirt.

Vorkommen und Bildung. Wasserstoffsuperoxyd findet sich in allerdings sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen, und entsteht bei mancherlei unter Mitwirkung des Wassers stattfindenden Oxydationsprocessen; so, wenn Phosphor oder leicht oxydirbare Metalle (Zink, Cadmium, Blei in fein vertheiltem Zustande) mit Luft und Wasser in Berührung sind, bei der Einwirkung von Ozon (s. w. u.) auf eine wässerige Lösung von Jodkalium, und auf andere Weise mehr. Vorkommen und Bildung.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes ist eine sehr umständliche und schwierige und soll daher hier nur in den allgemeinsten Umrissen angedeutet werden. Die zuerst in Anwendung gekommene und für Anfänger am leichtesten verständliche Methode beruht darauf, dass man das Superoxyd eines Metalls, des Baryums, welches die Formel BaO_2 besitzt, mit einer Verbindung zusammenbringt, die Chlorwasserstoff heisst und aus Chlor und Wasserstoff zu gleichen Verbindungsgewichten zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist ClH. Indem nun Baryumsuperoxyd mit Chlorwasserstoff zusammenkommt, tritt das Chlor an das Baryum, damit eine Verbindung: Chlorbaryum, bildend, und der Wasserstoff verbindet sich mit den 2 Verbindungsgew. Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang wird durch die Formelgleichungen Darstellung.

$$BaO_2 + ClH = BaCl + HO_2$$

oder:

$$Ba\Theta_2 + 2\,ClH = BaCl_2 + H_2\Theta_2$$

ausgedrückt.

Auch durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle nach nachstehenden Formelgleichungen:

$$2\,BaO_2 + H_2S_2O_8 = Ba_2S_2O_8 + 2\,HO_2.$$

oder:

$$Ba\Theta_2 + H_2S\Theta_4 = BaS\Theta_4 + H_2\Theta_2.$$

Endlich erhält man eine, wenngleich verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, indem man einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch destillirtes Wasser leitet, dem man von Zeit zu Zeit etwas Baryumsuperoxyd zusetzt ($2\,BaO_2 + 2\,HO + C_2O_4 = Ba_2C_2O_6 + 2\,HO_2$ oder $Ba\Theta_2 + H_2\Theta + C\Theta_2 = BaC\Theta_3 + H_2\Theta_2$). Wasserstoffsuperoxyd bildet sich übrigens auch durch Behandlung anderer Superoxyde mit Säuren, so des Kalium- und Natriumsuperoxydes.

Wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung findet das Wasserstoffsuperoxyd keinerlei Anwendung. Doch würde es von grosser Wichtigkeit sein, eine Methode zu besitzen, durch die es leichter dargestellt werden könnte, da es wegen seiner energischen Einwirkung gewiss sehr zahlreicher Anwendungen fähig wäre. Auch würde dann vielleicht durch

ausgedehntere Untersuchungen mehr Licht über sein bisher in vielen Punkten so räthselhaftes Verhalten verbreitet werden.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum.*

Symbol N. Verbindungsgewicht = 14. Atomgewicht N = 14. Molekulargewicht NN = 28. Volumgewicht (specifisches Gewicht, Wasserstoff = 1): 14. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) 0·969. Absolutes Gewicht: 1000 C.C. bei 0⁰ und 760mm Barometerstand wiegen 1·2544 Grm. = 14 Krith (1 Krith = 0·0896 Grm., das absolute Gewicht von 1000 C.C. Wasserstoffgas).

Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes Gas, welches sich durch sein Aussehen ebenso wenig, wie die beiden vorhergehenden Gase von der atmosphärischen Luft unterscheiden lässt. Er ist etwas leichter, als letztere, und besitzt eine um ein Geringes grössere Strahlenbrechung. Seine hervorragendsten Kennzeichen sind vorzugsweise negative. Er ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht, brennende Körper verlöschen darin augenblicklich; er ist nicht respirabel, Thiere ersticken daher darin (daher der Name Stickstoff und Azotum von *α* privat. und ζωή, Leben), ohne dass er aber positiv schädlich wäre, d. h. ohne dass er, in verdünntem Zustande mit anderen respirabeln Gasen gemengt, giftig wirkte. In Wasser ist er sehr wenig löslich, und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Wegen dieser negativen Eigenschaften kann man das Stickstoffgas nur durch die Abwesenheit aller jener Charaktere erkennen, die anderen Gasen zukommen.

Auch die Affinitätsverhältnisse des Stickstoffs sind vorzugsweise negativer Art. Er hat nämlich eine verhältnissmässig geringe Verwandtschaft zu anderen Elementen, und geht mit ihnen nur schwierig Verbindungen ein. Er verbindet sich zwar mit Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Kohlenstoff, Metallen, und es sind namentlich in letzterer Zeit mehrere Verbindungen des Stickstoffs mit Metallen und Metalloiden auch auf directem Wege dargestellt; allein diese Verbindungen sind, einmal dargestellt, im Allgemeinen durch eine geringe Beständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung, in ihre Bestandtheile zu zerfallen, ausgezeichnet.

Vorkommen.

Vorkommen. Reiner Stickstoff als solcher scheint sich in der Natur nicht vorzufinden, allein mit Sauerstoff und sehr geringen Quantitäten anderer Stoffe gemengt findet er sich in der uns umgebenden atmosphärischen Luft, von der er ungefähr $^4/_5$ ausmacht. 100 Raumtheile atmosphärischer Luft enthalten nämlich 79 Raumth. Stickstoff. Er findet sich ferner, an andere Elemente chemisch gebunden, in den salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum: Salpeter und *γεννάω*), in dem Ammoniak, im Meteoreisen, und als Bestandtheil vieler pflanzlichen und thierischen Stoffe. Namentlich von letzteren enthalten die wichtig-

sten und für das Leben der Thiere bedeutungsvollsten, wie die Bestandtheile des Blutes, der Muskeln, der Nerven, Stickstoff.

Darstellung. Die gewöhnlichsten Methoden der Darstellung des Stickstoffs beruhen darauf, dass man der atmosphärischen Luft, welche, wie soeben erwähnt, im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff darstellt, den letzteren durch Substanzen entzieht, die wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff sich leicht damit verbinden. Zu diesen Substanzen gehören der Phosphor, andere brennbare Körper und gewisse Metalloxyde. Wenn man in atmosphärische Luft, die über Wasser abgesperrt ist, Phosphor bringt und diesen anzündet, so verbindet sich der verbrennende Phosphor mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu Phosphorsäure, die sich im Sperrwasser allmählich auflöst, das rückständige Gas aber ist Stickstoff, durch eine sehr geringe Menge des in der Luft vorhandenen Kohlensäuregases verunreinigt. Wie der Phosphor, so entzieht jeder in der Luft brennende Körper derselben Sauerstoff, und lässt, wenn die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume vor sich geht, Stickstoff zurück. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann der Phosphor der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, indem er sich mit letzterem allmählich verbindet, doch ist dazu längere Zeit nöthig. Eine gewöhnliche Methode, die ein sehr reines Gas liefert, besteht darin, der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff durch glühendes Kupfer zu entziehen, welches sich dabei mit dem Sauerstoffe chemisch vereinigt. Hat man die atmosphärische Luft, bevor man sie über das glühende Kupfer streichen lässt, vorher durch Röhren geleitet, in welchen sich Substanzen befinden, welche die in ihr enthaltenen geringen Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf zurückhalten, so erhält man auf diesem Wege völlig reines Stickstoffgas. Darstellung.

Sehr häufig bereitet man sich reines Stickstoffgas auf einem anderen Wege, indem man nämlich einer chemischen Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, welche den Namen Ammoniak führt, den Wasserstoff durch Chlor entzieht, ein Element, welches sich, wenn es mit Ammoniak in Berührung kommt, mit dem Wasserstoff chemisch vereinigt und dadurch den Stickstoff in Freiheit setzt. Da die Formel des Ammoniaks NH_3 ist, so wird der Vorgang durch folgende Formelgleichung veranschaulicht:

$$NH_3 + 3\,Cl = 3\,ClH + N.$$

Auch durch Kochen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Ammonium wird reines Stickstoffgas erhalten. Dieses Salz zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser.

Zu den Substanzen, welche der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, gehören auch gewisse organische Körper, darunter Gallus- und Pyrogallussäure, von denen namentlich letztere bei Gegenwart von Alkalien diese Sauerstoffentziehung sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, dass durch den Athmungsprocess die Luft in der Weise verdorben werde, dass eine eigenthümliche, unathembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Einige Jahre später ermittelten Scheele und Lavoisier fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und somit auch die Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte ihn Azotum und Chaptal Nitrogenium.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Stickstoffs durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft.

Wenn es sich nicht gerade darum handelt, absolut reines Stickstoffgas zu erhalten, sondern zunächst nur darum, die wesentlichsten Eigenschaften desselben kennen zu lernen und zu zeigen, dass nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft, Stickstoff als der andere Bestandtheil derselben zurückbleibt, so verfährt man am einfachsten wie folgt:

Man bringt einen flachen grossen Kork, einen sogenannten Spundkork, auf das Wasser der pneumatischen Wanne, stellt auf selben ein kleines Porzellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen Phosphor befindet, zündet letzteren an, und stürzt nun über diese Vorrichtung eine grosse Glasglocke derart, dass ihr unterer Rand etwa einen Zoll tief in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Indem der Phosphor verbrennt, entzieht er der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff, indem er sich damit zu Phosphorsäure verbindet, die sich im Wasser sogleich auflöst; in Folge dessen zeigt sich nach dem Verlöschen des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa $1/5$ vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und ausserdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist. Das Experiment veranschaulicht Fig. 46.

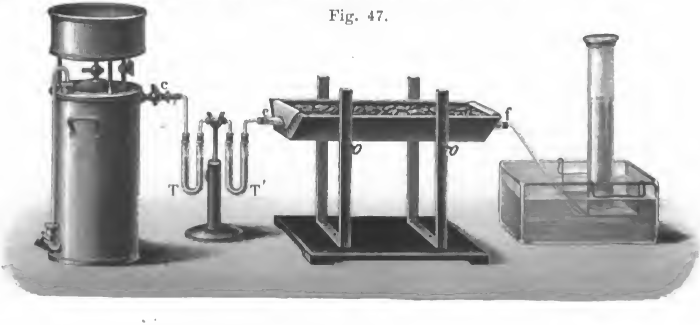
Fig. 46.



Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

Ganz reinen Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf vorgängig befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet, Fig. 47.

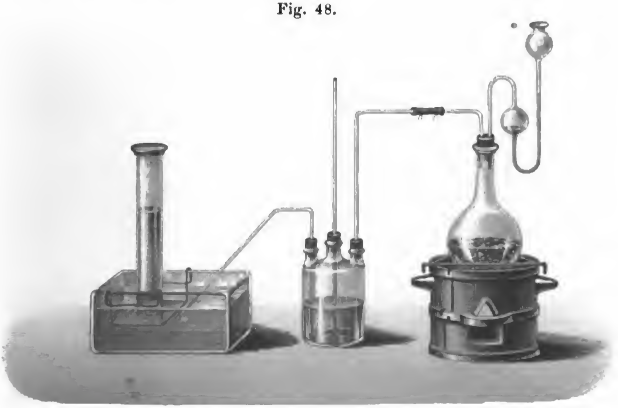
Fig. 47.



Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspähnen, legt sie in einen sogenannten Verbrennungsofen und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *TT'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dieser Glasröhren dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *c* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem, atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun die Kupferdrehspähne, und lässt aus dem Gasometer langsam atmosphärische Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspähne, giebt an diese ihren sämmtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, während der Stickstoff durch das Gasleitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne tritt und hier aufgefangen werden kann. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgefangen werden; will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muss er über Quecksilber aufgesammelt werden. Auch vorher getrocknete Gase werden nämlich, über Wasser aufgefangen, wieder feucht, indem das Wasser selbst bei gewöhnlichen mittleren Temperaturen eine gewisse Dampftension besitzt, d. h. zum Theil gasförmig wird, und das Wassergas sich nun dem über Wasser stehenden Gase beimischt.

Eine andere Methode, reines Stickstoffgas zu erhalten besteht, wie bereits oben erwähnt wurde, darin, Ammoniak durch Chlor zu zersetzen. Die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. Den dazu dienenden Apparat veranschaulicht Fig. 48. durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak.

Fig. 48.



In dem Kolben wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt und dieses in eine mit wässerigem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Wulf'sche Flasche geleitet. Das Ammoniak wird darin unter Entwickelung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen, zuweilen unter Feuererscheinung (wenn das Ammoniak

concentrirt ist) zersetzt, und der Stickstoff auf gewöhnliche Weise aufgesammelt. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten und dahin zu sehen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Verbindungsgewichte Chlor 1 Verbindungsgewicht Ammoniak zersetzen, werden 3 Verbindungsgewichte Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit 3 weiteren Verbindungsgewichten des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen; 3 ClH und 3 NH_3 geben 3 (NH_3, ClH). Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so vereinigt sich letzteres mit Stickstoff zu Chlorstickstoff, einer höchst gefährlichen, furchtbar explosiven Verbindung, deren Bildung daher zu verhüten ist. Man muss daher dafür sorgen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Dies wird aber der Fall sein, wenn auf je 3 Verbindungsgewichte Chlorgas, die eingeleitet werden, mindestens 5 Verbindungsgewichte Ammoniak vorhanden sind. Es ist für alle Fälle zweckmässiger, einen noch grösseren Ueberschuss von Ammoniak, auf 3 Verbindungsgewichte Chlor etwa 8 Verbindungsgewichte Ammoniak, zu nehmen, sonach auf 106·2 Gew.-Thle. Chlor, 136 Gew.-Thle. Ammoniak. Gesetzt, wir hätten in der Flasche 240 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt, so sind in diesen 240 Grm. 24 Grm. Ammoniak enthalten, von dem ein genügender Theil unzersetzt bleibt, wenn wir dem Gewichte nach nicht mehr als 18·7 Grm. Chlor einleiten ($136 : 106{\cdot}2 = 24 : x = 18{\cdot}7$). Da nun 1 Verbindungsgewicht Braunstein und 2 Verbindungsgewichte Chlorwasserstoff 1 Verbindungsgewicht Chlor liefern, so dürfen wir auf 8 Unzen oder 240 Grm. der obigen Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als 23 Grm. Braunstein und 38·4 Grm. Chlorwasserstoffsäuregas, entsprechend 100 Grm. Salzsäure von 1·19 specif. Gewicht, zur Chlorentwickelung verwenden:

$$\begin{array}{ccccccc} Cl & MnO_2 & & Cl\,MnO_2 & Cl & 2\,ClH & Cl & ClH \\ (35{\cdot}4 & : 43{\cdot}6 & = & 18{\cdot}7 : x \text{ und } & 35{\cdot}4 & : 72{\cdot}8 & = 18{\cdot}7 & : x) \end{array}$$

mithin $x = 23\,MnO_2$ und $x = 38{,}4\,ClH$

um das Verhältniss von 3 Verbindungsgewichten Chlor zu 8 Verbindungsgewichten Ammoniak herzustellen. Da jedoch der käufliche Braunstein nie reines Mangansuperoxyd ist, so sind diese Verhältnisse je nach dem Gehalte des Braunsteins an Superoxyd zu modificiren.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Thiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Thiere, in dieses Gas eingesperrt, einige Zeit, und die Prägnanz des Versuchs geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in nicht weniger als fünf Verhältnissen. In diesen fünf Verbindungen, von denen jedoch zwei nur sehr unvollkommen studirt sind, verhält sich das Gewicht des Stickstoffs zu jenem des Sauerstoffs wie:

N O		N O		
14 : 8	. . . .	oder 28 : 16	. im Stickstoffoxydul . .	NO oder $N_2Θ$
14 : 2 × 8 = 16		oder 14 : 16	. im Stickstoffoxyd . . .	NO_2 oder $NΘ$
14 : 3 × 8 = 24		oder 28 : 48	. in der salpetrigen Säure	NO_3 oder $N_2Θ_3$
14 : 4 × 8 = 32		oder 14 : 32	. in der Untersalpetersäure	NO_4 oder $NΘ_2$
14 : 5 × 8 = 40		oder 28 : 80	. im Salpetersäureanhydrid	NO_5 oder $N_2Θ_5$

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff liefern daher einen prägnanten Beleg für das Gesetz der multiplen Proportionen.

Dieselben sind in erheblicher Menge nur auf indirectem Wege darstellbar.

Keine einzige dieser Verbindungen kann in irgend erheblicher Menge durch directe Einwirkung von Stickstoff und Sauerstoff auf einander dargestellt werden. Man erhält sie vorzugsweise auf indirectem Wege, indem man ihre Bestandtheile *in statu nascendi*, durch Zersetzungsaffinitäten auf einander einwirken lässt. Der wichtigste Ausgangspunkt für die Darstellung derselben ist eine Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche unter der usuellen Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt, und in der Industrie in vielfacher Anwendung ist. Es scheint daher zweckmässig, auch hier von dieser Verbindung auszugehen.

Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

HNO_6 oder HO,NO_5 — Verbindungsgewichtsformel.

$HNΘ_3$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 63. Molekulargewicht = 63. Specifisches Gewicht: 1·521 (Wasser = 1). Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 22·2, Sauerstoff 76·2, Wasserstoff 1·6.

Eigenschaften.

Die Salpetersäure stellt eine im vollkommen reinen Zustande farblose, stechend riechende, an der Luft schwach rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lackmustinctur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe färbt sie gelb und wirkt auf sie in hohem Grade zerstörend. Bis auf — 50° C. abgekühlt, wird sie fest, bei + 86° C. siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an und mischt sich mit selbem in allen Verhältnissen. Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch

bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu ausserordentlich kleinen Tröpfchen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt, als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, concentrirtere Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 120·5° C. bei 735mm Barometerstand beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation, und es geht eine Säure über, die 32 Procent ihres Gewichtes Wasser enthält. Unter wechselndem Drucke aber ist die Zusammensetzung dieser, bei constanter Temperatur siedenden Säure selbst eine wechselnde.

Eigenthümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Wasser bei der Destillation.

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Untersalpetersäure: NO_4, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Erstere bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefässe, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rothgluth der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch heftig glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid (sogenannter wasserfreier Phosphorsäure) endlich zerfällt sie in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Theil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul als anderer Factor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern sehr instructiv, als sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, allmählich ein Verbindungsgewicht Sauerstoff nach dem anderen abgeben kann, und zwar Sauerstoff, der *in statu nascendi* mit sehr energischen Affinitäten begabt ist.

Es zerfällt die Salpetersäure unter der Einwirkung des Lichtes, beim Kochen u. s. w. in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff:

$$NHO_6 = NO_4 + HO + O$$

oder:

$$2\,HN\Theta_3 = 2\,N\Theta_2 + H_2\Theta + \Theta.$$

Unter der Einwirkung der Schwefelsäure, der wasserfreien Phosphorsäure und, unter gewissen Bedingungen, jener des Silbers, in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff:

$$HNO_6 = NO_3 + HO + 2\,O$$

oder:

$$2\,HN\Theta_3 = N_2\Theta_3 + H_2\Theta + 2\,\Theta.$$

Unter der Einwirkung des Kupfers in Stickstoffoxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$HNO_6 = NO_2 + HO + 3\,O.$$

oder:

$$2\,HN\Theta_3 = 2\,N\Theta + H_2\Theta + 3\,\Theta.$$

Unter der Einwirkung des Zinks, bei Einhaltung gewisser Bedingungen, in Stickstoffoxydul, Wasser und Sauerstoff:

$$HNO_6 = NO + HO + 4\,O$$

oder:

$$2\,HN\Theta_3 = N_2\Theta + H_2\Theta + 4\,\Theta.$$

In starker Glühhitze endlich in Wasserdampf, Stickstoff- und Sauerstoffgas:

$$HNO_6 = N + HO + 5\,O$$

oder:

$$2\,HN\Theta_3 = 2\,N + H_2\Theta + 5\,\Theta.$$

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Die Salpetersäure ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, daher unter Feuererscheinung; die Oxydation gewisser Metalle unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Metall in Form eines sogenannten Salzes. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalls im gewöhnlichen physikalischen Sinne. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht, hat die Salpetersäure in der Technik den Namen Scheidewasser erhalten; weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure in oben gedachter Weise aufgelöst, d. h. oxydirt wird, Gold aber nicht.

Scheidewasser.

Eine Säure von 32 Proc. Wassergehalt ist weniger

Eine verdünnte, etwa 32 Proc. Wasser enthaltende Salpetersäure ist viel schwieriger zersetzbar. Sie zersetzt sich nicht am Lichte und auch nicht durch länger fortgesetztes Kochen. Durch Destillation mit ihrem

leicht zersetzbar.

gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kann man ihr das überschüssige Wasser entziehen, und es destillirt reine Salpetersäure über. Auf die meisten oxydablen Substanzen wirkt eine so verdünnte Säure viel weniger energisch ein, doch machen hiervon einige Metalle eine Ausnahme, welche von der verdünnten Säure angegriffen werden, während die concentrirteste auf sie ohne Wirkung bleibt.

Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil des Wasserstoffs der ersteren in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs ein, durch partielle Zersetzung der Salpetersäure gebildetes, niedrigeres Oxyd des Stickstoffs in die Verbindung eintritt. Solche organische Substanzen heissen nitrirte oder

Nitroverbindungen.

Nitroverbindungen, und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen. Ein Beispiel derartiger Verbindungen giebt die sogenannte Schiessbaumwolle. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf mit Eisenvitriollösung vermischt, so zeigt sich eine violette bis schwarbraune Färbung.

Rothe, rauchende Salpetersäure. Sie ist ein Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetersäure.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure; *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung.

Die Salpetersäure verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen.

Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure, und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Diese sind ebenso, wie die Säure selbst, kräftige Oxydationsmittel und bewirken die Oxydation brennbarer Körper, nicht selten unter Feuererscheinung und sogenannter Verpuffung.

Säuren, Basen und Salze. Wir haben soeben zwei neue Worte, die Worte „Säure“ und „Salz“, gebraucht, und es ist daher unbedingt nothwendig, die damit verbundenen Begriffe zu erläutern.

Begriffe von Säuren, Salzen und Basen.

Der Name „Säure“, *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen mehr äusserlichen, gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor Allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und saurem Obste in milderer Weise, in sehr intensivem, ätzendem Grade dagegen an unserer Salpetersäure und anderen starken Säuren beobachten, weiterhin

aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Stoffe, z. B. Lackmusfarbstoff, roth zu färben. In der That dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als werthvolle Erkennungsmittel für gewisse Säuren; allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein nothwendiges Attribut derselben, da es Säuren giebt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen, bei ihrer Einwirkung auf gewisse andere, ebenfalls durch gemeinsame Charaktere verbundene Körpergruppen, deren Eigenschaften zu jenen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen, und welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von βάσις) zusammenfassen, sich damit zu neutralisiren oder zu sättigen, d. h. in neue Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichen Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig ausgeglichen oder aufgehoben haben, und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neue, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandene Körper nennen wir Salze.

So wie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, so giebt es Basen, welche in wässeriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man mit „laugenhaft“ bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der That eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. sie führen die durch Säuren gerötheten, blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück und färben ausserdem den gelben Farbstoff der Curcumawurzel braun, den violetten des Veilchensaftes grün, während letzterer Farbstoff durch Säuren ebenfalls roth gefärbt wird. Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen werthvolle Erkennungsmittel; aber sie gehören ebenso wenig, wie die entsprechenden der Säuren, nothwendig zum Begriff der Basis, da es eben unzweifelhaft Basen giebt, welche sie nicht zeigen.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit freie Basen oder freie Säuren, von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoffe bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, ferner mit durch Säuren gerötheter Lackmustinctur, und mit gelber Curcumatinctur (einer weingeistigen Auflösung des Farbstoffes der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren freien Säure enthält, ein blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe geröthet, und von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besässen saure Reaction. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine geringe Menge einer stärkeren, freien Base enthalten, rothes (durch Säuren geröthetes) Lackmuspapier, so wird selbes ge-

Reagenspapiere.

Saure Reaction.

bläut, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch, sie besitze basische Reaction, ebenso, wenn durch die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rothes wie blaues Lackmus- und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagiren neutral (neutrale Reaction). Viele Salze verhalten sich so.

Basische Reaction.

Neutrale Reaction.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an; fügt man nun aber sehr vorsichtig Seifensiederlauge hinzu, so kommt ein Punkt, wo die rothe Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht mehr Seifensiederlauge zugesetzt, als gerade nöthig war, um die Farbenveränderung hervorzubringen, so lässt nun diese Flüssigkeit blaues und rothes Lackmus- sowie gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert, und beim Abdampfen derselben krystallisirt ein vollkommen neuer Körper, ein Salz aus, welches wir essigsaures Natrium oder Natriumacetat nennen; dieses Salz zeigt keine der Eigenschaften des Essigs und keine der Seifensiederlauge mehr; es schmeckt weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig, und seine wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral.

Alle Säuren enthalten durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Betrachten wir nun aber Säuren und Salze etwas eingehender vom Standpunkte unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung derselben, so finden wir, dass die Säuren, aus welchen Elementen immer sie sonst bestehen mögen, unter allen Umständen Wasserstoff, und zwar ein oder auch wohl mehrere Verbindungsgewichte dieses Elementes enthalten. Wir beobachten ferner, dass, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt werden, dieser Wasserstoff entweder ganz oder zum Theil austritt, und in den gebildeten Salzen nun eben so viele Verbindungsgewichte eines Metalls oder eines metallähnlichen Körpers enthalten sind, als aus den Säuren Wasserstoffverbindungsgewichte austraten. Der Uebergang einer Säure in ein Salz besteht demnach, vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder theilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes die Gegenwart einer Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt ist.

Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt ist.

Eine nähere Prüfung jener Körper, welche wir Basen nennen, führt uns zu dem Ergebnisse, dass dieselben entweder Metalloxyde, oder Metalle, oder endlich gewisse metallähnliche Körper sind.

Je nachdem nun auf eine Säure ein Metalloxyd oder aber ein Metall einwirkt, gestaltet sich der Vorgang bei der Salzbildung etwas verschieden.

Salzbildung bei der Einwirkung von Metalloxyden auf Säuren,

Wirken Metalloxyde auf Säuren ein, so tritt der Sauerstoff der ersteren an den Wasserstoff der letzteren, und es wird Wasser abgeschieden, während das Metall sich mit dem Reste der Säure chemisch vereinigt,

oder, wie wir es uns auch wohl denken können, den Wasserstoff in der Säure ersetzt:

$$HNO_6 + CuO = CuNO_6 + HO$$

oder: $$2\,HN\Theta_3 + Cu\Theta = Cu\,2\,N\Theta_3 + H_2\Theta$$

Salpetersäure + Kupferoxyd = Kupfernitrat + Wasser

bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren.

Bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren ist entweder der Vorgang insofern der gleiche, als das Metall sich zunächst durch partielle Zersetzung einer sauerstoffhaltigen Säure, die dabei Sauerstoff abgiebt, in ein Metalloxyd verwandelt, welches auf die unzersetzt gebliebene Säure nun in gleicher Weise wie oben einwirkt; oder es wird dabei Wasserstoff in Freiheit gesetzt, der gasförmig entweicht, und entweder von der Säure stammt, deren Rest sich mit dem Metalle vereinigt, oder aber von einer gleichzeitigen Zersetzung vorhandenen Wassers; im letzteren Falle (disponirende Verwandtschaft) tritt der Sauerstoff, der aus dem Wasser frei geworden ist, an das Metall, und das gebildete Metalloxyd wirkt nun wieder auf die Säure, wie im ersten Falle. Beide Vorgänge erläutern nachstehende Formelgleichungen:

$$HCl + Zn = ZnCl + H$$

oder: $$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,H$$

Salzsäure Zink Chlorzink Wasserstoff

I. $$H_2S_2O_8 + 2\,HO + 2\,Zn = H_2S_2O_8 + 2\,ZnO + 2\,H$$

oder: $$H_2S\Theta_4 + H_2\Theta + Zn = H_2S\Theta_4 + Zn\Theta + 2\,H$$

Schwefelsäure Wasser Zink Schwefelsäure Zinkoxyd Wasserstoff

II. $$H_2S_2O_8 + 2\,ZnO = Zn_2S_2O_8 + 2\,HO$$

oder: $$H_2S\Theta_4 + Zn\Theta = ZnS\Theta_4 + H_2\Theta$$

Schwefelsäure Zinkoxyd Zinksulfat Wasser

Als das, den eigenthümlichen Charakter der Säuren bedingende Element betrachten wir den Wasserstoff nicht bloss deshalb, weil er ein allen wohlcharakterisirten Säuren gemeinsamer Bestandtheil, und bei der Bildung der Salze wesentlich betheiligt ist, sondern auch aus dem Grunde, weil wir sehen, dass den Säuren in ihrer Zusammensetzung sehr nahe verwandte Körper, wenn sie keinen Wasserstoff enthalten, auch keine sauren Charaktere zeigen, dass aber solche Körper, sobald sie die Elemente des Wassers aufnehmen, zu wirklichen Säuren werden. So ist das weiter unten zu beschreibende Salpetersäureanhydrid, die sogenannte wasserfreie Salpetersäure: NO_5, ein sauerstoffreiches Oxyd des Stickstoffs, welches sich in seiner Zusammensetzung von der Salpetersäure, dem sogenannten Salpetersäurehydrat, nur durch die Elemente des Wassers, d. h. durch 1 Verb.-Gew. Sauerstoff und 1 Verb.-Gew. Wasserstoff, welche es weniger enthält, unterscheidet; allein dem Salpetersäureanhydrid gehen

alle Merkmale der Säuren völlig ab; bringt man aber damit Wasser in Berührung, so nimmt es dieses unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dadurch in Salpetersäure: $HO + NO_5 = HNO_6$. Ebenso verhalten sich andere Anhydride.

Die ältere, durch Lavoisier begründete Anschauung, welche den Sauerstoff als das eigentlich säurebildende Element betrachtete und daraus auch den Namen für selbes ableitete, konnte nicht mehr länger festgehalten werden, nachdem uns die fortschreitende Wissenschaft mit ausgesprochenen Säuren bekannt gemacht hatte, die gar keinen Sauerstoff enthalten. Doch lässt sich nicht verhehlen, dass auch die moderne Auffassung, namentlich bei gewissen gasförmigen Säuren, gefährlichen Klippen begegnet.

Warum man gewisse Säuren als Verbindungen von Anhydriden mit Wasser, als Hydrate betrachtete.

Bei den vorstehenden Betrachtungen haben wir uns ausschliesslich auf dem sicheren Boden der Thatsachen bewegt; wir müssen ihn aber verlassen und den schwankenden der Hypothese betreten, wenn wir die Bezeichnung der Salpetersäure als Salpetersäurehydrat, so wie jene des Salpetersäureanhydrids, als wasserfreie Salpetersäure erklären wollen. Diese Bezeichnungen stehen in sehr naher Beziehung zur Lavoisier'schen Ansicht von den Säuren, und werden auf alle sauerstoffhaltigen Säuren ausgedehnt. Es liegt ihnen nämlich die Annahme zu Grunde, dass diese Säuren Wasserverbindungen: Hydrate gewisser Oxyde nichtmetallischer oder metallischer Elemente seien, während die Anhydride diese Oxyde selbst, nicht an Wasser gebunden, darstellen. Nach dieser Theorie wäre demnach dasjenige, was einem Oxyde den sauren Charakter verleiht, chemisch gebundenes Wasser.

Allein diese Annahme ist hypothetischer Natur, sie schliesst diejenige einer bestimmten Gruppirung der Elemente chemischer Verbindungen ein, welche wir weder sehen, noch berechnen, noch endlich experimentell mit Sicherheit ermitteln können, sondern einfach aus gewissen indirecten Gründen ableiten. Die Analyse der Salpetersäure lehrt uns durchaus nicht mehr als die Thatsache kennen, dass in dieser Verbindung auf 14 Gewthle. Stickstoff 48 Gewthle. Sauerstoff und 1 Gewthl. Wasserstoff enthalten sind, was wir durch die empirische Formel HNO_6 ausdrücken; die der Bezeichnung Salpetersäurehydrat entsprechende rationelle Formel dieser Verbindung, HO, NO_5, setzt eine bestimmte Gruppirung der Elemente derselben voraus, sie lässt den Wasserstoff darin als Wasser enthalten sein und zwar als an Salpetersäureanhydrid gebundenes, sogenanntes Hydratwasser. Die Gründe, auf welche sich diese rationelle Formel der Salpetersäure stützt, sind allerdings gewisse Thatsachen, aber es sind keine solche Thatsachen, welche die Formel ihrer hypothetischen Natur zu entkleiden vermögen. Die rationelle Formel HO, NO_5 findet ihre Stütze in der unbezweifelten Thatsache, dass Salpetersäureanhydrid, NO_5, und Wasser, HO, sich zu Salpetersäure vereinigen, ferner in der ebenso sicheren Thatsache, dass bei der Sättigung von Salpetersäure mit Kaliumoxyd, Kupferoxyd oder einem anderen Metalloxyde Wasser: HO,

abgeschieden wird, was die Theorie durch nachstehende rationelle Formeln ausdrückte:

$$HO + NO_5 = HO,NO_5$$

Wasser Salpetersäureanhydrid Salpetersäurehydrat

$$HO,NO_5 + CuO = CuO,NO_5 + HO$$

Salpetersäurehydrat Kupferoxyd Salpetersaures Kupferoxyd Wasser

Allein aus der Thatsache, dass Salpetersäureanhydrid und Wasser sich zu Salpetersäure vereinigen, folgt durchaus nicht mit Nothwendigkeit, dass nach der Vereinigung in der dadurch entstandenen Salpetersäure die beiden Stoffe noch in derselben Gruppirung gedacht werden müssen, und ebenso wenig ist es durch die Thatsache, dass Salpetersäure und Kupferoxyd sich zu einem Salze unter Abscheidung von einem Verbindungsgewicht Wasser vereinigen, strict bewiesen, dass dieses Wasser in der freien Säure bereits als solches enthalten war, und dass wir uns in dem gebildeten Salze Salpetersäureanhydrid und Kupferoxyd noch als solche, wenngleich gebunden, vorstellen müssen. So wie uns die Analyse der Salpetersäure nicht mehr lehrt, als dass in dieser Verbindung 1 Verb.-Gew. N, 6 Verb.-Gew. O und 1 Verb.-Gew. H enthalten sind, so erfahren wir aus der Analyse des durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Salpetersäure entstandenen Salzes nur, dass darin auf 14 Gewichtstheile Stickstoff 48 Gewichtstheile Sauerstoff und 31 Gewthle. Kupfer enthalten sind, was wir durch die empirische Formel $CuNO_6$ ausdrücken. Die hypothetische Grundlage dieser Theorie dürfte uns jedoch nicht abhalten, dieselbe, welche zahlreiche chemische Vorgänge sehr übersichtlich darzustellen gestattet, zu adoptiren; denn wir werden uns zur Genüge überzeugen müssen, dass wir in der Chemie in zahlreichen Fällen der Hypothese nicht entrathen können; allein der Zweck derselben muss immer der sein, die Wege des Verständnisses zu ebnen, unsere Erfahrung zu ergänzen und alles Verwandte unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. Aber die in Frage stehende Theorie trennt vielmehr willkürlich eng Verwandtes, indem sie eine fundamentale Unterscheidung zwischen den sogenannten Oxy- oder Sauerstoffsäuren und den Wasserstoffsäuren nöthig macht. Nach der ihr zu Grunde liegenden Anschauung sind die Säuren Verbindungen, welche chemisch gebundenes, sogenanntes Hydratwasser enthalten, welches in den Salzen durch Metalloxyde ersetzt ist. Nun giebt es aber ausgesprochene, starke Säuren — die Chlorwasserstoffsäure ist eine solche und ihre Formel HCl —, welche gar keinen Sauerstoff enthalten, mithin auch kein Wasser enthalten können. Diese Säuren sättigen sich mit Basen ebenso, wie die sauerstoffhaltigen Säuren, die dabei gebildeten Salze verhalten sich den Salzen der sauerstoffhaltigen Säuren in den meisten Punkten analog, aber auch sie enthalten keinen Sauerstoff, können daher auch keine Metalloxyde enthalten. Werden endlich solche Säuren mit Metalloxyden zusammengebracht, so wird ebenfalls Wasser abgeschieden, was aber natürlich unmöglich von der Säure

Warum diese Theorie nicht consequent durchführbar ist.

Es giebt Säuren, die gar keinen Sauerstoff enthalten.

abstammen kann. Erläutern wir diese Verhältnisse an der Salzsäure, so haben wir in ihr eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff, HCl. Lassen wir auf Salzsäure Kaliumoxyd, KO, einwirken, so ist der Vorgang folgender:

HCl	+	KO	=	KCl	+	HO
Salzsäure		Kaliumoxyd		Chlorkalium		Wasser

Die Hydrat-Theorie lässt demnach für die Wasserstoffsäuren eine gesonderte, abweichende Betrachtung unabweislich erscheinen. Diese wird aber vermieden, wenn wir von dem, beiden Säuren gemeinsamen, dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoff ausgehen und auf diesem Gebiete den Boden der Thatsachen so wenig wie möglich verlassen. Wir werden später noch genügende Veranlassung finden, den Begriff der Säuren und Salze weiter zu entwickeln; für die unten erörterten Verhältnisse sind aber die nun in den allgemeinsten Umrissen gegebenen Begriffsbestimmungen völlig ausreichend. Wir werden in Nachfolgendem die sauerstoffhaltigen Säuren immer als Oxysäuren bezeichnen.

Vorkommen der Salpetersäure.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbindung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Durch directes Zusammenbringen von feuchtem Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kalium erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich ausserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und, wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten, offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft zutreten lässt. Auf die übrigen zahlreichen indirecten Bildungsweisen der Salpetersäure werden wir an anderen Orten näher eingehen.

Durch Destillation von Salpeter und Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure benutzt man gewöhnlich ein salpetersaures Salz, welches unter dem Namen Salpeter bekannt ist: salpetersaures Kalium oder Kaliumnitrat nach der neueren Bezeichnung. Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über, und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures schwefelsaures Kalium führt. Indem nämlich die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist als die Salpetersäure, sonach zum Kalium eine stärkere Affinität besitzt, setzt

sie die Salpetersäure in Freiheit, die, in der Wärme in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet.

Der Vorgang wird gewichtlich in unserer Zeichensprache durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

	KNO_6	+	$H_2S_2O_8$	=	HKS_2O_8	+	HNO_6
oder:	$KN\Theta_3$	+	$H_2S\Theta_4$	=	$HKS\Theta_4$	+	$HN\Theta_3$
	Salpetersaures Kalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Salpetersäure

101·2 Gewthle. Salpeter, mit 98 Gewthln. Schwefelsäure destillirt, geben demnach 63 Gewthle. Salpetersäure und 136·2 Gewthle. saures schwefelsaures Kalium.

Aus der hier gegebenen Formel der Schwefelsäure, die wir allerdings noch nicht näher kennen, ersehen wir jedenfalls, dass diese Säure zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff enthält, und die Erfahrung lehrt uns, dass beide durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Verbindungsgewichten destilliren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur ein Verbindungsgewicht ihres Wasserstoffs durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Verbindungsgewichte Salpeter nur 1 Verb.-Gew. Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmässiger wäre, 2 Verb.-Gew. Salpeter mit 1 Verb.-Gew. Schwefelsäure zu destilliren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müsste, aus beiden Verbindungsgewichten Salpeter, die Salpetersäure in Freiheit zu setzen, unter der Voraussetzung nämlich, dass der Process gemäss nachstehenden Formelgleichungen verliefe:

$$2(KNO_6) + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 2(HNO_6)$$

oder:

$$2(KN\Theta_3) + H_2S\Theta_4 = K_2S\Theta_4 + 2(HN\Theta_3)$$

was auf 202·4 Gewthle. Salpeter 98 Gewthle. Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, dass dieses Verhältniss kein zweckmässiges ist, indem der Vorgang bei der Destillation obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, nämlich nicht bis auf 220° C., gesteigert wird, bildet sich auch jetzt nur das saure schwefelsaure Salz, und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur 1 Verb.-Gew. Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden H-Verbindungsgewichten der Schwefelsäure das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die Temperatur bis auf 220° C., so wird allerdings auch das zweite H-Verbindungsgewicht der Schwefelsäure durch

K ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Verbindungsgewicht Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff, von welchen erstere in der unzersetzten Säure sich auflöst und dieselbe verunreinigt. Die so dargestellte unreine Säure führt den Namen rothe, rauchende Salpetersäure.

Durch Destillation von Chili-Salpeter und Schwefelsäure.

Zur Darstellung grösserer Mengen Salpetersäure verwendet man auch wohl salpetersaures Natrium, sogenannten Chilisalpeter, der mit Schwefelsäure destillirt, ebenfalls Salpetersäure liefert. Der Vorgang ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Gewinnung der Salpetersäure aus gewöhnlichem Salpeter; allein da der Chilisalpeter viel unreiner in den Handel kommt als der eigentliche Salpeter, auch schwieriger zu reinigen ist, so wird die so dargestellte Salpetersäure gewöhnlich sehr unrein, auch schäumt die Mischung bei der Destillation stark.

Die Salpetersäure findet in den Künsten, Gewerben, in der praktischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung. Die käufliche verdünnte und mehrfach verunreinigte Salpetersäure führt den Namen Scheidewasser. Die Bezeichnung Salpetersäure und die lateinische: *Acidum nitricum* sind von dem Material ihrer Darstellung: Salpeter, lat. *Nitrum*, abgeleitet.

Die Salpetersäure wird im Grossen fabrikmässig, und dann meist aus Chilisalpeter dargestellt.

Salpetersäureanhydrid. Wasserfreie Salpetersäure.

NO_5	$N_2\Theta_5$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 54. Molekulargewicht = 108. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25·9, Sauerstoff 74·1.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber: $AgNO_6$, ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffs der Salpetersäure 1 Verbindungsgewicht Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken lässt, so bildet sich Chlorsilber: $AgCl$ und Salpetersäureanhydrid: NO_5, während 1 Verbindungsgewicht Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Untersalpetersäure, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drücken nachstehende Formelgleichungen aus:

$$AgNO_6 + Cl = AgCl + NO_5 + O$$

oder: $$2(AgN\Theta_3) + 2Cl = 2AgCl + N_2\Theta_5 + \Theta.$$

Man erhält übrigens auch auf andere Weise Salpetersäureanhydrid, so namentlich durch Einwirkung von **Nitroylchlorür**, NO_4Cl (s. u.), auf salpetersaures Silber.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von + 29° bis 30° C., und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen + 45° bis 50° C. liegt, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion statt. Eigenschaften.

Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung zu Salpetersäure ($NO_5 + HO = HNO_6$ oder: $N_2\Theta_5 + H_2\Theta = 2HN\Theta_3$). Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch.

Untersalpetersäure.

Synonym: **Untersalpetersäureanhydrid.**

NO_4	$N\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 46. Molekulargewicht = 46. Volumgewicht (specif. Gewicht) des Dampfes (H = 1): 23, (atmosph. Luft = 1): 1·59. Specif. Gewicht des tropfbarflüssigen: 1·451 (Wasser = 1). Procent. Zusammensetzung: Stickstoff 30·44, Sauerstoff 69·56.

Die Untersalpetersäure ist ein Körper, der innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen alle drei Aggregatzustände annehmen kann. Bei — 20° C. stellt sie farblose, prismatische Krystalle dar, welche bei ungefähr — 11·5° bis — 12° C. sich in eine Flüssigkeit verwandeln, die bis zu einer Temperatur von 0° nahezu farblos ist, bei höherer Temperatur sich gelb und orange färbt und bei 28° C. siedet, sich in einen braunrothen Dampf verwandelnd. Ist sie bei niederer Temperatur einmal flüssig geworden, so gefriert sie erst bei ungefähr — 30° C. wieder. Eigenschaften.

Sie besitzt einen sehr unangenehmen, erstickenden Geruch, wirkt ätzend und färbt die Haut, wie die Salpetersäure, gelb. Sie ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd. Es ist:

$$3(NO_4) + 2(HO) = 2(HNO_6) + NO_2$$

oder:

$$3(N\Theta_2) + H_2\Theta \doteq 2(HN\Theta_3) + N\Theta.$$

Die Untersalpetersäure ist nach unserer, von den Säuren gegebenen Definition keine Säure, da sie keinen Wasserstoff enthält. Aber auch der Name Anhydrid kommt ihr eigentlich nicht zu, da sie sich mit Wasser Sie ist keine eigenthümliche Säure.

nicht vereinigt, sondern dadurch, wie wir eben gesehen haben, zersetzt wird. Sie bildet endlich keine Salze. Mit Basen bei Gegenwart von Wasser zusammengebracht, liefert sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

Vorkommen und Bildung der Untersalpetersäure.

Vorkommen und Bildung. Findet sich in der Natur als solche nicht, bildet sich aber auf mannigfache Weise, namentlich bei der Zersetzung der Salpetersäure, und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure enthalten (s. oben).

Darstellung, am besten durch Erhitzen von salpetersaurem Blei.

Darstellung. Man erhält sie durch Einwirkung von Stickoxydgas auf überschüssiges Sauerstoffgas oder auf atmosphärische Luft. Leichter und bequemer stellt man sie durch Erhitzen des salpetersauren Bleies dar, welches dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt:

$$PbNO_6 = NO_4 + PbO + O$$

oder:

$$Pb\,2N\Theta_3 = 2N\Theta_2 + Pb\Theta + \Theta.$$

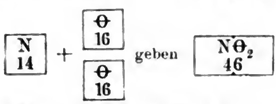
Sie wird durch starke Abkühlung des Recipienten verdichtet, und dabei, je nach der Temperatur, entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

Volumverhältnisse der Untersalpetersäure.

Volumetrische Zusammensetzung. In Dampfgestalt enthält die Untersalpetersäure auf 1 Vol. Stickstoff 2 Vol. Sauerstoff, welche 2 Vol. Untersalpetersäure bilden. Da das Volumgewicht des Stickstoffs = 14 und jenes des Sauerstoffs = 16 ist, so vereinigen sich

1 Vol. Stickstoff	14 Gewthle.
2 „ Sauerstoff	32 „
2 Vol. Untersalpetersäure	46 Gewthle.

Das Volumgewicht, d. h. das Gewicht eines Volumens Untersalpetersäure, wäre demnach $23 = \frac{46}{2}$, womit der Versuch, d. h. das gefundene specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfes, sehr gut stimmt. Da sich zu Untersalpetersäure 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff vereinigen, das Volumen der Verbindung aber nur 2 Vol. beträgt, so findet hier, ganz ähnlich wie beim Wasserdampfe eine Condensation um $^1/_3$ statt, was die nachstehende graphische Darstellung versinnlicht, welche ausserdem dazu bestimmt ist, die enge Beziehung der Volumgewichte zu den Verbindungsgewichten bei Gasen zu erläutern. Die gleich grossen Quadrate bedeuten uns gleiche Volumina; die dazu gehörigen Gewichte sind sammt den betreffenden Symbolen eingeschrieben; das Doppelquadrat zeigt die Condensation von 3 Vol. auf 2 Vol. an:



1 Vol. + 2 Vol. geben 2 Vol.

Wir ersehen demnach aus dieser graphischen Darstellung, dass zu Untersalpetersäuredampf 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff zusammentreten, dass ferner, dem Gewichte nach, in der Untersalpetersäure 14 Gewichtstheile Stickstoff und 32 Gewthle. Sauerstoff vereinigt sind, dass endlich das Volumen des

gebildeten Untersalpetersäuredampfes = 2 Vol. ist, welche 46 Gewthle. betragen. und dass mithin das Volumgewicht (specif. Gew.) des Untersalpetersäuredampfes $\frac{46}{2} = 23$ ist. Aus diesen Daten können wir ohne Schwierigkeit auch die procentische Zusammensetzung der Untersalpetersäure berechnen.

Salpetrige Säure.

Syn. Salpetrigsäureanhydrid.

NO_3	$N_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 38. Molekulargewicht = 76. Volumgewicht (specif. Gewicht) des Dampfes (Wasserstoff = 1), berechnet: 38; (atmosphärische Luft = 1). berechnet: 2·63. Procent. Zusammensetzung: Stickstoff 36·84, Sauerstoff 63·16.

Diese Verbindung ist noch sehr wenig gekannt.

Sie ist, wie man sie bis jetzt kennt, eine dunkelblaue, höchst flüchtige Flüssigkeit, welche bei 0° siedet und dann ein tief rothes Gas von eigenthümlichem, heftigem Geruche darstellt. Mit Wasser zersetzt sie sich theilweise in Stickstoffoxyd und Salpetersäure. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Formelgleichungen ausdrücken: Eigenschaften.

$$3\,NO_3 + HO = HNO_6 + 2\,NO_2$$

oder:

$$3\,(N_2\Theta_3) + H_2\Theta = 2\,(HN\Theta_3) + 4\,N\Theta.$$

Sowie die Untersalpetersäure kann auch die salpetrige Säure nicht als Säure betrachtet werden, da sie keinen Wasserstoff enthält. Sie ist ein Anhydrid, dessen Säure im freien Zustande noch nicht dargestellt ist. Wohl aber lassen sich Salze derselben: die salpetrigsauren Salze, darstellen, jedoch, was bemerkenswerth ist, nicht aus dem Salpetrigsäureanhydrid, welches ja durch Wasser zersetzt wird, sondern durch Glühen von gewissen salpetersauren Salzen, die dabei unter Entwickelung von Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze übergehen. Sie entwickeln beim Zusatz anderer Säuren rothe Dämpfe.

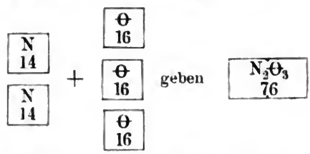
Vorkommen, Bildung und Darstellung. Salpetrige Säure im freien Zustande findet sich in der Natur nicht, wohl aber eine geringe Menge von salpetrigsaurem Ammonium in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in den meisten Quellwassern. Salpetrige Säure wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas, bei der Behandlung von Untersalpetersäure mit Wasser und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen, z. B. Stärkemehl, erzeugt. Auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoffgase (bei Zutritt von Luft), bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Phosphors in atmosphärischer Luft, und bei allen Verbrennungen kohlenwasserstoffhaltiger, organischer Stoffe, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an atmosphärischer Luft, sollen sich geringe Mengen von salpetriger Säure bilden. Endlich wird bei gemeinsamer Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer salpetrige Säure gebildet; aber es fehlt noch eine sichere und leicht ausführbare Methode ihrer Reindarstellung. Die vergleichsweise sicherste Methode ist folgende:

Man giesst zu 92 Gewthln. auf — 20° C. abgekühlter Untersalpetersäure mittelst einer zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gewthle. Wasser und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destillirapparate, dessen Vorlage von einer Kältemischung umgeben ist, bis zu einer Temperatur von 28° C. In der Vorlage findet sich dann die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Die salpetrige Säure in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 2 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. condensirt. In graphischer Darstellung:



2 Vol. + 3 Vol. geben 2 Vol.

In der salpetrigen Säure sind demnach 2 Vol. Stickstoff = 28 Gewthln. mit 3 Vol. Sauerstoff = 48 Gewthln. zu 2 Vol. Salpetrigsäureanhydriddampf verdichtet, welche 76 Gewthle. wiegen. Das Volumgewicht der Verbindung berechnet sich mithin zu $\frac{76}{2} = 38$.

Stickstoffoxyd. Stickoxyd.

NO_2	NΘ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 30. Molekulargewicht = 30. Volumgewicht (specifisches Gewicht H = 1): 15; (atmosphärische Luft = 1): 1·039. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 46·67, Sauerstoff 53·33.

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxyd oder Stickoxyd, wie es der Kürze wegen wohl auch genannt wird, ist ein permanentes, farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, dessen Geschmack und Geruch nicht bekannt sind, weil es in demselben Augenblicke, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, sich höher oxydirt und gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet, die einen erstickenden Geruch, ätzenden Geschmack und saure Reaction besitzen. Es vereinigt sich also schon bei blosser Berührung und bei

gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, und da das Product dieser Vereinigung: die Untersalpetersäure, durch eine charakteristische, gelbrothe Farbe ausgezeichnet ist, während das reine Stickoxyd absolut farblos erscheint, so lässt sich mittelst dieser Eigenschaft des Stickoxyds die geringste Spur von Sauerstoff in einem Gasgemenge mit Sicherheit erkennen. Bringt man zu einem solchen Gasgemenge Stickoxyd, und ersteres färbt sich gelb, so enthält dasselbe Sauerstoff, bleibt es dagegen farblos, so ist freier Sauerstoff darin nicht vorhanden. Wässerige Auflösungen von Eisenoxydulsalzen absorbiren das Stickoxydgas mit grosser Begierde und färben sich dabei schwarzbraun. Man kann daher aus einem Gasgemenge Stickoxydgas durch Eisenoxydulauflösungen entfernen.

Die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Untersalpetersäure im Augenblicke der Berührung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemengen bietet ein Mittel der Erkennung des Sauerstoffs in einem Gasgemenge dar.

Das Stickoxydgas unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor, sowie Magnesium verbrennen darin mit grossem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen verlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grossen, bläulichweissen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Es ist nicht respirabel, Thiere ersticken darin; es färbt mehrere thierische Stoffe gelb und verändert die blauen Pflanzenfarben nicht: es besitzt neutrale Reaction.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt es gegen concentrirte Salpetersäure und gegen Schwefelsäure. Wird es in concentrirte Salpetersäure geleitet, so löst es sich in letzterer in erheblicher Menge auf, dabei findet aber eine wechselseitige Zersetzung statt; das Stickoxyd entzieht nämlich der Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in salpetrige Säure, während dadurch auch die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht. Je nach der Concentration, oder, was dasselbe ist, je nach dem Wassergehalte der Salpetersäure zeigen die Lösungen des Stickoxyds in dieser Säure sehr verschiedene Farben, nämlich braun, gelb, grün und blau.

Mit Schwefelsäure verbindet es sich zu einem krystallisirten Körper, von dem weiter unten die Rede sein wird. Auch mit Chlor und mit Brom verbindet es sich direct (s. w. u.).

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Stickoxyd findet sich in der Natur nicht vor; die gewöhnlichste Art seiner Bildung ist Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs durch oxydable Körper, wie Kohle, Phosphor, Metalle, organische Substanzen u. s. w.

Darstellung aus Kupfer und Salpetersäure,

Darstellung. Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende: Man löst Kupferdrehspähne in mässig concentrirter Salpetersäure von 1·2 bis 1·3 specif. Gewicht, und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Indem das Kupfer sich auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kupferoxyd oxydirt, wird letztere zu Stickoxyd reducirt, welches gasförmig entweicht, während das Kupferoxyd mit einem

anderen Antheil unzersetzter Salpetersäure salpetersaures Kupfer bildet. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichungen ausgedrückt:

$$3\,Cu + 4\,(HNO_6) = 3\,(CuNO_6) + 4\,HO + NO_2$$

oder: $$3\,\bar{C}u + 8\,(HN\Theta_3) = 3\,(\bar{C}u\,2\,N\Theta_3) + 4\,H_2\Theta + 2\,N\Theta.$$

So wie Kupfer wirken auch Silber und Quecksilber.

aus Eisenchlorür, Salpeter und Salzsäure.

Eine andere Methode der Darstellung des Stickoxydgases besteht darin, Salpeter (salpetersaures Kalium) mit einer Lösung von Eisenchlorür in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen, es bildet sich dabei Eisenchlorid, Chlorkalium, Wasser und Stickoxydgas, welches entweicht. Die Formelgleichungen sind folgende:

$$6\,FeCl + KNO_6 + 4\,ClH = 3(Fe_2Cl_3) + KCl + 4\,HO + NO_2$$

oder: $$6\,FeCl_2 + 2(KN\Theta_3) + 8\,HCl = 3\,Fe^{VI}Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2\Theta + 2\,N\Theta.$$

Reines Stickoxyd erhält man ferner durch Einwirkung von schwefliger Säure auf erwärmte verdünnte Salpetersäure.

Volumverhältnisse des Stickoxyds.

Volumetrische Zusammensetzung. Erhitzt man in einem genau gemessenen Volumen von Stickoxydgas Natrium, so entzieht dieses dem Gase sämmtlichen Sauerstoff, indem sich das Metall oxydirt, und es bleibt reiner Stickstoff zurück. Bestimmt man nun dessen Volumen, so findet man, dass es genau die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Gases beträgt. In einem Vol. Stickoxydgas ist daher $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff enthalten.

1 Vol. Stickoxyd wiegt	. . . .	15 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff wiegt $\frac{16}{2}$ =	. . . .	8 „
$\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff wiegt $\frac{14}{2}$ =	. . . .	7 Gewthle.

Es vereinigen sich demnach zu zwei Vol. Stickoxyd 1 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff ohne Verdichtung, woraus sich auch die gewichtliche Zusammensetzung aus den bekannten Volumgewichten des Stickstoffs und Sauerstoffs ergiebt. Graphisch in unserer bekannten Darstellungsweise:

N 14	+	Θ 16	geben	NΘ 30
1 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Stickstoffoxydul. Stickoxydul.

NO	$N_2\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 22. Molekulargewicht = 44. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1): 22; (atmosph. Luft = 1): 1·527. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 63·77, Sauerstoff 36·23.

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxydul ist ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase sehr grosse Aehnlichkeit in einigen Eigenschaften zeigt, durch andere Eigen-

schaften aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen süsslichen Geruch und Geschmack, ist schwerer als atmosphärische Luft und coërcibel, d.h. es kann bei einer Temperatur von 0° C. und einem Drucke von 50 Atmosphären, sonach bei einem Drucke, welcher 50 mal so gross ist, wie jener der atmosphärischen Luft, verdichtet werden. Es stellt dann eine tropfbare Flüssigkeit dar, die bei — 88° C. siedet, und dabei solche Verdunstungskälte entwickelt, dass sie sich bis zu — 105° C. abkühlt und zu einem festen, krystallinischen Körper erstarrt. Im flüssigen Zustande ist es durch ein ausserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet.

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und ertheilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen und wird daher bei seiner Darstellung zweckmässig über warmem Wasser aufgefangen.

Es unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen, verbrennen darin, angezündet, mit einem ähnlichen Glanze, wie in Sauerstoffgas. Auch entflammt sich darin ein nur noch glimmender Spahn von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich giebt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren specifischen Gewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas, mit Stickoxydgas gemengt, keine rothgelben Dämpfe von Untersalpetersäure, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas mit Stickoxydgas gemengt, sich sogleich gelbroth färbt.

Das Stickoxydulgas kann eingeathmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigenthümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt. Länger eingeathmet bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäss- und Nervenaufregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigernd, hervor. Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zerfällt es in seine Elemente: Stickstoff- und Sauerstoffgas; lässt man es über bis zur Rothgluth erhitztes Kalihydrat streichen, so liefert es Salpetersäure und Ammoniak. Entzieht man ihm durch erhitzte, oxydirbare Körper seinen Sauerstoff, so bleibt Stickstoff zurück, dessen Volumen so viel beträgt, wie das Volumen des Stickoxyduls.

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Vorkommen. Findet sich in der Natur nicht.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Stickstoffoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel

Wasser) mittelst überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduction des Stickoxyds mittelst schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Auch verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure liefern unter Umständen Stickstoffoxydul.

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium.

Am reinsten und leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniums, eines Salzes, welches dabei geradeauf in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt. Die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniums wird ausgedrückt durch die Formel:

$$(NH_4)NO_6 \text{ oder } (NH_4)N\Theta_3,$$

worin NH_4 einen metallähnlichen Körper bedeutet, der analog den Metallen selbst, den Wasserstoff in Säuren zu ersetzen und dadurch Salze zu bilden vermag; die Zerlegung aber durch nachstehende Formelgleichungen:

$$(NH_4)NO_6 = 2NO + 4HO$$

oder:

$$(NH_4)N\Theta_3 = N_2\Theta + 2H_2\Theta.$$

1 Verb.-Gew. salpetersaures Ammonium liefert demnach geradeauf 4 Verb.-Gew. Wasser und 2 Verb.-Gew. Stickstoffoxydul.

Volumverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Bereits weiter oben wurde bemerkt, dass, wenn man Stickoxydulgas durch oxydable Körper, z. B. Kalium, zersetzt, das Volumen des rückständigen Stickstoffgases gleich ist dem Volumen des Stickoxydulgases selbst. Es muss sonach bei der Vereinigung der beiden Gase Condensation stattfinden.

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens Stickoxydulgas, oder von seinem specifischen Gewichte, was dasselbe ist, = 22 Gewthln.
das Gewicht eines Volumens Stickstoff ab = 14 „
so bleiben . . . . 8 Gewthle.

Diese Zahl repräsentirt aber das Gewicht eines halben Volumens Sauerstoff, denn $\frac{16}{2} = 8$.

Demnach entstände das Stickoxydulgas durch Vereinigung von 2 Volumina Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff, wobei Verdichtung zu 2 Volumina stattfände. Graphisch:

N 14 / N 14	+	Θ 16	geben	$N_2\Theta$ 44
2 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

2 Vol. Stickstoffoxydulgas entstehen demnach durch Verdichtung von 2 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, zugleich aber durch Vereinigung von 28 Gewthln. Stickstoff und 16 Gewthln. Sauerstoff, und das Gewicht des so gebildeten Stickoxyduls beträgt 44. Setzt man die Proportionen an:

$$44 : 28 = 100 : x = 63{\cdot}63$$
$$44 : 16 = 100 : x = 36{\cdot}37$$

so erhält man obige Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Gases, welche mit den durch die Gewichtsanalyse gefundenen gut übereinstimmen.

Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Atmosphärische Luft.

Unter Atmosphäre oder atmosphärischer Luft verstehen wir bekanntlich die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, die, wie bereits beim Sauerstoff auseinandergesetzt wurde, in so wesentlicher Beziehung zum Athmungs- und daher Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen steht. Die Bestandtheile dieser gasförmigen Hülle sind zwei uns nun bereits bekannte Gase, nämlich Sauerstoff und Stickstoff, ferner Wasserdampf oder Wassergas, welches wir ebenfalls schon der Betrachtung unterzogen haben und endlich Kohlensäure, ein Gas, von dem erst später die Rede sein kann. Diese Bestandtheile können als die wesentlichen angesehen werden, während ausserdem noch kleine und veränderliche Quantitäten anderer Gase in der Luft enthalten sein können, die von der Erdoberfläche entwickelt werden, deren Menge aber so gering ist, im Vergleich zur Masse der Atmosphäre und ihrer übrigen Bestandtheile, dass sie wegen ihrer raschen Diffusion der Beobachtung entgehen. Zu diesen Gasen zählt das Ammoniak, welches einen ziemlich constanten Minimalbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht.

Atmosphärische Luft.

Zusammensetzung derselben.

Von allen diesen Bestandtheilen betragen aber, mit Ausnahme des Stickstoffs und Sauerstoffs, die übrigen zusammengenommen kaum ein Volumprocent.

In Bezug auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft hat sich die höchst merkwürdige Thatsache ergeben, dass auf allen Punkten der ganzen Erdoberfläche Sauerstoff und Stickstoff darin in genau demselben Verhältnisse enthalten sind, während der Gehalt an Kohlensäure und Wassergas ein ziemlich wechselnder ist. In 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft sind überall und unter allen Umständen nahezu 79 Raumtheile Stickstoff und 21 Raumtheile Sauerstoff enthalten, was dem Gewichte nach für 100 Gewichtstheile atmosphärischer Luft 23·2 Gewichtstheile Sauerstoff beträgt.

Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Bestände die Luft **nur** aus Stickstoff und Sauerstoff, so könnte man sagen: 100 Volumina Luft enthalten genau 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff; in Wirklichkeit aber erleidet durch den Gehalt an Kohlensäure und Wassergas dieses Verhältniss eine geringe Alteration, und es sind im Mittel in 100 Volumtheilen atmosphärischer Luft enthalten:

Stickstoff	78·492
Sauerstoff	20·627
Wassergas	0·840
Kohlensäure	0·041
	100·000

Auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff und Stickstoff bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne allen bemerkbaren Einfluss, und es besitzt die Luft eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Thieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins so grosse Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüsste man nicht, dass der Sauerstoff vermittelst der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt, wie bereits weiter oben (S. 76) auseinandergesetzt ist.

Gründe, warum man die atmosphärische Luft als ein Gemenge und nicht als eine chemische Verbindung betrachtet.

Eine andere hier zu erörternde Frage ist aber die: Warum betrachtet man die atmosphärische Luft als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, und nicht als eine chemische Verbindung dieser beiden Gase, wofür doch schon der Umstand sprechen würde, dass die atmosphärische Luft ihre Bestandtheile in unveränderlicher Gewichts- und Volumensmenge enthält? — Es giebt viel sehr gewichtige Gründe, welche gegen diese Ansicht und dafür sprechen, dass die Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist. Diese Gründe sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modificirt, während es ja eine Eigenthümlichkeit der Affinität ist, dass unter ihrem Einflusse neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, dass bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt gleichwohl genau alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dass sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen ihrer Bestandtheile chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältniss der Bestandtheile der atmosphärischen Luft wäre aber

4 Vol. Stickstoff		80 Vol. Stickstoff	
1 „ Sauerstoff	oder	20 „ Sauerstoff	
5		100	

Diese Zahlen entfernen sich jedoch von den gefundenen viel zu sehr, als dass man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Ein sehr wichtiger Grund gegen die Annahme, dass die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff

sei, liegt in dem Verhalten der atmosphärischen Luft gegen Wasser. Wasser, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf, wie denn auch unser gewöhnliches, auf der Erde tropfbarflüssig vorkommendes Wasser stets lufthaltig ist. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und untersucht sie, so findet man, dass sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müsste, wenn die Luft wirklich eine chemische Verbindung wäre; sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumtheile einer solchen, vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34·9 Raumtheile Sauerstoff und 65·1 Raumtheile Stickstoff. Ist aber die atmosphärische Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so erklärt sich diese Zusammensetzung ganz einfach: es wird nämlich dann das Wasser aus der Luft von demjenigen Gase verhältnissmässig mehr aufnehmen, welches in Wasser löslicher ist, und dies ist in der That beim Sauerstoffgase der Fall.

So gewichtig diese Gründe sind, so bleibt es doch sehr bemerkenswerth, dass das Volumenverhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff nicht allein sich dem einfachen: 4 Vol. N und 1 Vol. O ziemlich nähert, sondern auch das Gewichtsverhältniss der Formel N_2O oder $N_4\Theta$. Nehmen wir nämlich den Sauerstoffgehalt, dem Gewichte nach, in runder Zahl zu 23 und den Stickstoff zu 77 an, so verhält sich:

$$77 : 23 = 28 : x = 8{\cdot}3.$$

Die Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind die eines permanenten, farb- und geruchlosen Gases und zwar eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff, sonach zweier Gase, die wir bereits kennen gelernt haben; doch werden die negativen Eigenschaften des Stickstoffs durch die positiven des Sauerstoffs natürlich aufgehoben. Sie ist schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, wägbar, wie alle Gase und zwar wiegen 1000 C. C. derselben bei 0° und 760 Millimeter Luftdruck 1·293 Gramm. Ihr specifisches Gewicht ist 14·43, wenn H = 1, wurde aber früher allgemein = 1 gesetzt und diente als Einheit für die Bestimmung der specifischen Gewichte aller übrigen Gase und Dämpfe. Nähme man das Gewicht des Sauerstoffs als Einheit des specifischen Gewichtes an, so wäre das specifische Gewicht der Luft = 0·90446. Die atmosphärische Luft ist sonach leichter als Sauerstoff, sie ist ferner 773 mal leichter als Wasser und 10513·5 mal leichter als Quecksilber. **Eigenschaften der atmosphärischen Luft.**

So gering sonach auch das Gewicht der atmosphärischen Luft ist, so übt sie doch in Folge dieses Gewichtes, ihrer Masse wegen einen sehr bedeutenden Druck auf die Oberfläche der Erde und alles darauf Befindliche aus. Dieser Druck ist wegen der ungleichen Dichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen über der Meeresfläche ein verschiedener. Da die atmosphärische Luft nämlich elastisch, d. h. zusammendrückbar ist, und die unteren Schichten der Luft das Gewicht der oberen zu tragen haben, sie ferner von der Erde angezogen wird, so muss sie an der Erdoberfläche selbst am dichtesten, d. h. am schwersten sein, und hier den stärk- **Druck der atmosphärischen Luft.**

sten Druck ausüben. In der That findet man auch, dass der Druck, den sie ausübt, mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe. Die Dichtigkeit der Luft nimmt mit der Erhebung über die Meeresfläche ab.

Der Druck, welchen die atmosphärische Luft auf die Erde ausübt, kann gemessen werden. Das dazu dienende Instrument ist das Barometer. Mittelst dieses Instrumentes findet man, dass der mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe. Der Luftdruck nimmt aus Gründen, welche wir bereits weiter oben erörtert haben, mit der Erhebung über die Meeresfläche und mit ihr die Dichtigkeit der Luft ab. Zu Potosi, in einer Höhe von 4296 Meter (13220 Par. Fuss), beträgt der Luftdruck nur noch das 0·62-fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres stattfindet. Aus Berechnungen ergiebt sich, dass die atmosphärische Luft eine Grenze hat, und ihre Gesammthöhe ungefähr 74 bis 89 Kilometer (10 bis 12 geographische Meilen) beträgt.

Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalte, in Luftströmungen, in der sphäroidischen Gestalt der Erde und anderen noch nicht näher gekannten Ursachen begründet sind.

Barometerstand. Normalbarometerstand.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdrucks natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche (atlant. Ocean), d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 Millimeter.

Ihr Ausdehnungscoëfficient ist = 0·003665.

Sowie alle Körper überhaupt, wird auch die atmosphärische Luft durch die Wärme ausgedehnt. Bereits in der Einleitung dieses Werkes wurde auseinandergesetzt, dass sich alle wahren Gase ohne Unterschied ihrer Natur zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig ausdehnen; diesem Gesetze folgt auch die atmosphärische Luft und es ist ihr Ausdehnungscoëfficient wie der aller übrigen Gase 0·003665, d. h. die Luft dehnt sich durch Wärme für jeden Temperaturgrad um 0·003665 ihres Volumens aus. 100 Volumtheile atmosphärischer Luft von 0° auf 100° C. erwärmt, werden zu 136·65 Volumtheilen ausgedehnt. Dieses Gesetz erleidet eine Einschränkung, indem man gefunden hat, dass der angeführte Coëfficient bei stärkerem Drucke etwas steigt, doch ist diese Zunahme von keinem wesentlichen Einflusse auf die Gültigkeit des Gesetzes bei den gewöhnlich vorkommenden Schwankungen des Atmosphärendruckes.

Durch Abkühlung zieht sich die Luft, wie alle Körper, auf ein geringeres Volumen zusammen, indem sie dabei ebenfalls obigem Coëfficienten folgt. Das Volumen der Gase und sonach auch der atmosphärischen Luft ist aber, wie bereits weiter oben gezeigt wurde (S. 9), nicht allein abhängig von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, dem sie ausgesetzt sind. Je stärker sie zusammengedrückt werden, desto mehr

vermindert sich ihr Volumen. Die atmosphärische Luft folgt daher dem sogenannten Mariotte'schen Gesetze, welches lautet:

Mariotte's Gesetz.

Die Volumina der Gase verhalten sich umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Das Volumen der atmosphärischen Luft ist sonach, wie das aller übrigen Gase, abhängig von der Temperatur und vom Drucke, der auf sie wirkt.

Praktische Bedeutung dieser Gesetze.

Diese beiden Gesetze haben eine sehr hervorragende praktische Bedeutung. Es kommt nämlich nicht selten in der praktischen Chemie vor, dass Gase, die sich über Sperrflüssigkeiten in Röhren oder Glocken von Glas eingeschlossen finden, gemessen werden sollen. Da nun aber das Volumen eines Gases bei verschiedener Temperatur und bei verschiedenem Luftdrucke ein verschiedenes ist, so ist klar, dass die Volumenbestimmung eines Gases keinen Werth hat, wenn man die Temperatur und den Barometerstand nicht kennt, unter welchen sie gemacht wurde. Um gemeinverständliche Resultate zu erhalten, ist man übereingekommen, die bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Barometerstande gemessenen Gasvolumina stets auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, d. h. auf eine Temperatur von 0^0 und einen Barometerstand von 760 Millimeter zu reduciren.

Hierbei kann auch die Tension des Wasserdampfes in Betracht kommen.

Bei Volumbestimmungen von Gasen ist ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob sie trocken oder mit Wasserdampf gemengt sind. Ist letzteres der Fall, so muss die Tension des Wasserdampfes in Betracht gezogen, und die dadurch bedingte Spannkraft, in Millimetern ausgedrückt, von dem Barometerstande abgezogen werden.

So wie alle übrigen Gase besitzt auch die atmosphärische Luft die Eigenschaft, sich vermöge ihrer Expansivkraft, in allen übrigen gasförmigen Körpern mehr oder minder rasch zu vertheilen oder zu diffundiren. Wenn man zwei Gefässe, von denen das eine Kohlensäuregas und das andere atmosphärische Luft enthält, mit einander durch eine enge Röhre verbindet, so findet man nach einiger Zeit die Kohlensäure und die Luft in beiden Gefässen gleichmässig verbreitet. Diese Erscheinung nennt man Diffusion der Gase.

Diffusion der Gase.

Die Diffusion der Gase und der atmosphärischen Luft erfolgt aber auch durch feste Körper, wenn dieselben porös sind: durch Gyps, Bausteine, Kork, thierische Blase und Kautschuk, ferner durch irdene unglasirte Gefässe, durch gewisse Metalle, endlich selbst durch dünne Schichten von Flüssigkeiten.

Praktische Folgerungen, gezogen aus der Diffusion der Luft durch feste Körper, Bausteine, Mörtel, für die Salubrität unserer Wohnungen.

Diese Thatsache ist von grosser praktischer Wichtigkeit für die Salubrität unserer Wohnungen. Bisher hat der Mensch, einem instinctiven Gefühle folgend, zur Erbauung von Wohnungen immer Materialien gewählt, durch welche die Diffusion der Gase von statten gehen kann. Eine nothwendige Bedingung für die Möglichkeit des Verweilens in Wohnungsräumen ist die Möglichkeit des Luftwechsels. Wenn Menschen und Thiere in von der äusseren Luft vollkommen abgeschlossenen Räumen

verweilten, so würde die Luft sehr bald verdorben, sie würde verarmt an Sauerstoff und beladen mit Kohlensäure sein. Da nun aber die Kohlensäure ein positiv schädliches Gas ist, so würden bei den Personen, die solche Luft athmen müssten, sich Vergiftungssymptome kundgeben, lange bevor jener Punkt eingetreten wäre, wo der Sauerstoff der Luft so vermindert erschiene, dass er zum Athmen nicht mehr hinreichte. In unseren Wohnungen wird nun der Luftwechsel nicht allein, wie man vielfach irrthümlich glaubt, nur durch die Ritzen und Spalten unserer Fenster und Thüren, durch das Oeffnen derselben vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Myriaden Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein; unsere Backsteine und Sandsteine sind also wegen ihrer porösen Beschaffenheit dem Marmor und Granit in dieser Beziehung bei weitem vorzuziehen; andererseits würden Häuser von Eisen oder Glas, durch welche eine Diffusion schwierig oder nicht stattfindet, am Ende ebenso unbehaglich sein, wie sogenannte Makintosh-Kleider, und zwar aus demselben Grunde. Es ist ferner anzunehmen, dass die Schädlichkeit feuchter Wohnungen für die Gesundheit nicht so sehr auf der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Organismus, als vielmehr darauf beruht, dass die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschliesst, und letztere dadurch für die Diffusion der Luft untauglich macht.

Luftgehalt des Wassers. In Wasser ist die atmosphärische Luft etwas löslich, doch wurde bereits weiter oben auseinandergesetzt, dass die vom Wasser gelöste Luft nicht mehr die Zusammensetzung der atmosphärischen besitzt, sondern sauerstoffreicher ist. Das auf unserer Erde tropfbarflüssig vorkommende Wasser enthält stets mehr oder weniger Luft aufgelöst, und durch diese Luft geht die Respiration der Fische und Wasserthiere vor sich. Durch Erhitzen des Wassers wird die Luft aus selbem ausgetrieben, ebenso auch durch Verminderung des auf selbem lastenden Druckes, unter der Luftpumpe u. s. w. Der Gehalt unseres Brunnen-, Seewassers etc. an Luft ist daher auch vom Luftdrucke abhängig, und es erklärt sich hieraus, warum in Alpenseen keine Fische leben können; da bei einer Erhebung von 1600 bis 1900 Meter über die Meeresfläche, in Folge des verminderten Luftdruckes, das Wasser dieser Seen nicht mehr Luft genug aufgelöst enthält, um die Respiration der Fische unterhalten zu können.

Ueber die Rolle des Sauerstoffs der Luft bei der Verbrennung der Körper, und bei der Respiration der Thiere und Menschen wurde bereits weiter oben bei Gelegenheit des Sauerstoffs gesprochen.

Eudiometrische Methoden. Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln, heissen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, dass man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittelst eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, feinvertheiltes Eisen etc. etc., den Sauerstoff entzieht, und das Volumen oder

Gewicht des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases, durch Wägung oder Messung bestimmt. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so setzt dieselbe die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoffe durch den elektrischen Funken voraus. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Messröhre (**Eudiometer**) über Quecksilber abgesperrte, zu analysirende Luftvolumen genau, lässt etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, misst das Volumen des Gasgemenges und veranlasst die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen lässt. Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Theil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, misst man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist immer $^1/_3$ des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit der Sauerstoff bestimmt. Ein Beispiel wird die Methode klar machen. Es hätte betragen:

die Luft im Eudiometer	15	Cubikcentimeter
das Volumen nach Zutritt von Wasserstoff .	23·2	„
das Volumen nach der Verpuffung . . .	13·8	„
daher die Volumenverminderung	9·4	„

Davon nun ist $^1/_3 = \frac{9{\cdot}4}{3}$, d. h. 3·13 C.C., Sauerstoff. 15 C.C. Luft enthalten demnach 3·13 C.C. Sauerstoff, mithin 100 C.C Luft 20·9 C.C. Sauerstoff ($15 : 3{\cdot}13 = 100 : x = 20{\cdot}9$).

Die Menge des Wassers und der Kohlensäure wird bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Bestimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Schliesslich möge hier die Erläuterung eines Ausdrucks Platz finden. Man spricht in der Physik und Chemie oft von einem Drucke von 3, 6, 30, 50 etc. Atmosphären, dem ein Gas ausgesetzt wird, oder der überhaupt auf einen Körper wirkt. Unter dem Ausdruck: **Druck einer Atmosphäre** versteht man einen Druck, gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 760 Millimetern Höhe, unter einem Drucke von 3, 6, 30, 50 Atmosphären einen solchen, der 3 mal, 6 mal, 30 mal, 50 mal so gross ist, wie der einer Quecksilbersäule von der bezeichneten Höhe.

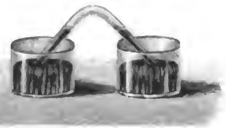
Chemische Technik und Experimente.

Beweis, dass sich durch Einwirkung von elektr. Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

Dass sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, lässt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig 49) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser,

Fig. 49.



und lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine lässt man eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, worauf die Vereinigung einer gewissen Menge der beiden Gase erfolgt. Die Kalilösung enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kalium, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas unter Mitwirkung der Luft lässt sich in folgender Weise anschaulich machen. Man füllt einen etwa 2 Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgase, und senkt in selben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene, und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, welches man anzündet. Sobald sich das im Kolben befindliche Sauerstoff- und Wassergas mit atmosphärischer, von aussen eindringender Luft (welche den nöthigen Stickstoff liefert) mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich und das gebildete Wasser röthet Lackmus, entfärbt Indigolösung und giebt überhaupt die charakteristischen Reactionen der Salpetersäure.

Darstellung der Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure bringt man gleiche Gewichtstheile gepulverten und getrockneten Salpeters und concentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit durch einen Glasstöpsel verschliessbarem Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter in die Retorte giebt, und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun, wie es Fig. 50 zeigt, in eine Sandcapelle, oder auf die Ringe eines sogenannten Windofens gelegt, und nach angelegter geräumiger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, unter guter Abkühlung, so wie es Fig. 50 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destillirt, so lange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muss man in selbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Partieen heisses Wasser giessen und so das Salz theilweise lösen.

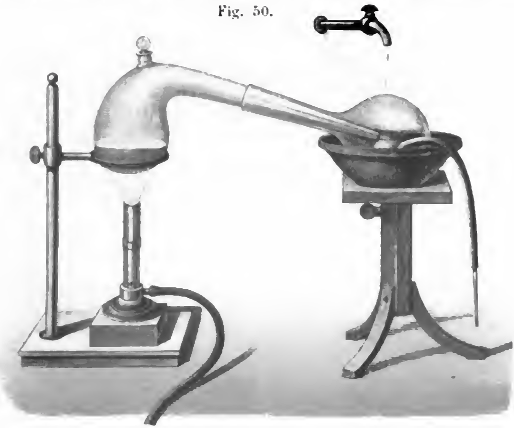
Um die so gewonnene, von Untersalpetersäure gelb gefärbte Salpetersäure von dieser, und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die Untersalpetersäure, salpetrige Säure etc. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

1. Constatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und thierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung der Hitze. Dass sich

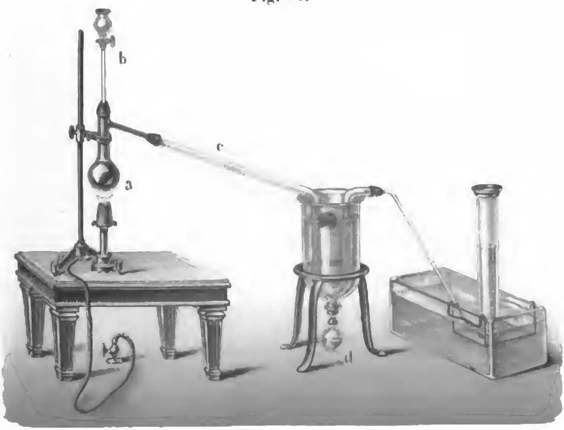
Experimente mit Salpetersäure.

Fig. 50.



die Salpetersäure bei schwacher Rothglühhitze in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt, lässt sich durch nachstehendes von A. W. Hofmann angegebenes Experiment sehr elegant veranschaulichen. Fig. 51 zeigt den für die Ausführung desselben geeigneten Apparat.

Fig. 51.



In den Hals des mit grob gepulvertem Bimsstein zum Theil gefüllten kleinen mit einer seitlichen Abzugsröhre versehenen Platinkolbens *a* ist mittelst Gyps die gläserne nicht ganz bis auf den Boden reichende Tropfröhre *b* eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An die Abzugsröhre ist ebenfalls durch Gypskitt die Röhre *c* luftdicht angefügt, deren U-förmiger Theil an seinem unteren Buge mit einem kleinen Kölbchen *d* verbunden, im Uebrigen aber von kaltem Wasser umgeben ist. An das andere Ende der Röhre *c* ist eine Gasleitungsröhre eingepasst, welche unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glascylinder steht.

Man erhitzt nun den Platinkolben mittelst eines kräftigen Gasbrenners, bis derselbe hellroth glüht, und lässt hierauf starke chlorfreie Salpetersäure tropfenweise aus der Tropfröhre durch Oeffnen des Hahns in den Kolben fliessen. Alsbald entwickeln sich rothgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure, welche in der erkalteten U-Röhre verdichtet, sich in dem Kölbchen als braunes Liquidum ansammeln, während in dem Glascylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und, nach der Füllung desselben, an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist.

Kork- und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, da sie durch Salpetersäure und Untersalpetersäure rasch zerstört werden.

4. Einwirkung des Lichtes; 5. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, auf Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 6. auf organiche Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuchs ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie rectificirtes, reines, zur Winterszeit vorher erwärmtes Terpentinöl anzuwenden und letzteres, um sich vor Verletzung zu schützen, mittelst eines an einem langen Stiele befestigten Gefässes in das Säuregemisch, welches sich in einem Porzellanschälchen befindet, zu giessen. 7. Entfärbung der Indigolösung und 8. eigenthümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Die rothe rauchende Salpetersäure erhält man durch Destillation von 101,2 Thln. Salpeter und 49 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder auch wohl durch Destillation von 100 Thln. Salpeter, 3,5 Thln. Stärkemehl und 100 Thln. Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht.

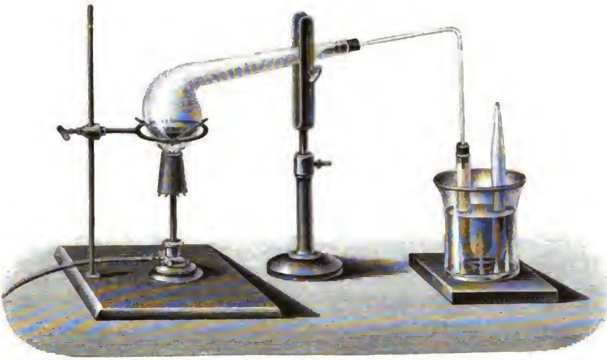
Darstellung der Untersalpetersäure.

Um Untersalpetersäure darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte zu $1/3$ mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem, salpetersaurem Blei und verbindet dieselbe, wie aus Fig. 52 ersichtlich ist, mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz in der Retorte bis zur beginnenden Rothgluth, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, welche letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Partieen farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirter Säure. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass die ersten Partieen gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Statt der Retorte kann man auch eine sogenannte Verbrennungsröhre (für Elementaranalysen) anwenden, und dieselbe im Verbrennungsofen erhitzen; in diesem Falle aber darf man die Röhre höchstens zur Hälfte mit dem Salze füllen, es muss oberhalb des Salzes durch Aufklopfen der Röhre ein Canal hergestellt werden und es ist dahin zu sehen, dass das Salz bald zum Schmelzen kommt,

und der vordere Theil der Röhre gehörig heiss bleibt, weil das sich aufblähende Salz sich sonst pfropfartig vorschiebt und die Röhre verstopft. Wenn man bei diesem Experimente das eine Ende der U-Röhre mit einer Gasleitungsröhre

Fig. 52.



verbindet, welche unter das Wasser einer pneumatischen Wanne taucht, lässt sich auch hier das gleichzeitig entwickelte Sauerstoffgas auffangen.

Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmässig mittelst des auf S. 102 Fig. 33 abgebildeten Apparates. Man lässt das Wasserstoffgas 2 bis 3 Stunden lang brennen und prüft dann das in der Röhre *e* angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer, durch Schwefelsäure angesäuerten, reinen Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem, freiem Jod eine blassrothe Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium entfärbt. (Empfindlichste Reactionen auf salpetrige Säure.)

Fig. 53.



Darstellung des Stickoxyds

Das Stickoxyd erhält man am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspähnen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in dem Fig. 53 abgebildeten Apparate, und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwickelung nach; durch Nachgiessen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure zugiesst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Bildung rother Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschliesst die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser hebt, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich weiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder mit der Mündung nach abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die rothen Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmässig vertheilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. — Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen, mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen, Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Lässt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rothgelb. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durcheinander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Spahn. Auch mittelst einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einem Cylinder über Quecksilber auf, und lässt dann Lackmustinctur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoffgas ein, so wird sie sogleich geröthet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giesst in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung, und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz, und auch die Eisenvitriollösung in der Aufbewahrungsflasche wird dunkel gefärbt sein.

Darstellung des Stickoxydulgases.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 54 vorgenommen.

Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstossenes kohlensaures Ammonium in mit etwas Wasser verdünnte, chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Ueberschuss davon hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muss stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muss mässig gehalten und dadurch die Bildung weisser Dämpfe vermieden werden. Das Gas wird über warmem Wasser aufgefangen, da es von kaltem in erheblicher Menge aufgelöst wird.

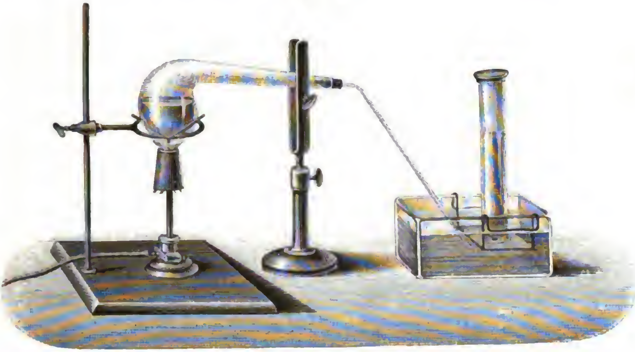
Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Stickoxydgas.

1. Verbrennung eines Spahns, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel verlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydulgas mit Wasserstoffgas, und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rothgelben Dämpfe. 5. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuathmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von

der Grösse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten, hölzernen Mundstück versehen ist, und athmet es mit zugehaltener Nase ein paar Minuten hindurch oder so lange ein, wie das Gas reicht und bis die Wirkung eintritt.

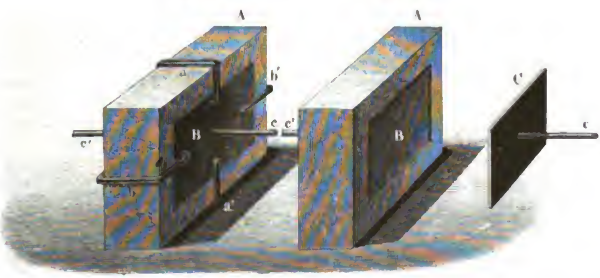
Fig. 54.



Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase, ihre Porosität, zu erläutern, dient ganz vortrefflich nachstehender von **Pettenkofer** construirter Apparat: **Pettenkofer's Apparat zur Demonstration der Porosität der Bausteine.**

A, Fig. 56, ist ein Bausandstein, oder eine aus Backsteinen aufgeführte Mauer von 82 Centimeter Länge, 40 Centimeter Höhe und 13 Centimeter Dicke. An den beiden Längsseiten des Steines ist eine sogenannte Füllung *B* eingemeisselt, von einer der Dicke der Eisenplatte *C* entsprechenden Ausladung. Diese Füllung dient dazu, die Eisenplatte *C* aufzunehmen, die in ihrer Mitte durchbohrt und mit der Röhre *c* (aus Eisenblech) versehen ist. Eine ganz gleiche Platte ist in die entgegengesetzte Wand des Bausteines eingesetzt. Diese

Fig. 55. Fig. 56.



Platten sind, wie Fig. 55 versinnlicht, mittelst der Eisenklammern *a* und *a'* und *b* und *b'* in die beiderseitigen Füllungen fest eingelassen, und es wird dann der

ganze Stein mit einem luftdichten Firniss, am besten Offenbacher Asphalttheerfirniss, sorgfältig überzogen. Fügt man an die Röhre *c* des Apparates einen Kautschukschlauch und bläst durch diesen Luft ein, während die an der entgegengesetzten Röhre *c'* angebrachte Kautschukröhre in ein Gefäss mit Wasser taucht, so sieht man die Luft in grossen Blasen durch das Wasser entweichen. Bläst man durch *c* mit einem raschen Stosse Luft ein, während man vor *c'* eine angezündete Kerze hält, so verlischt diese, wie wenn man sie direct ausgeblasen hätte. Verbindet man *c* durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung, so kann man schon nach wenigen Minuten das Gas bei *c'* anzünden, die Flamme ist aber natürlich schwach und nur in der Röhre *c'* sichtbar. Treibt man nun aber durch *c* einen raschen Luftstrom, so brennt das Leuchtgas bei *c'* mit schuhlanger Flamme heraus. Man kann sich auch einen derartigen Apparat im Kleinen mit einer Sandsteinscheibe von etwa der Grösse eines Zweithalerstücks und 26 Millimeter (1 Zoll) Dicke anfertigen lassen; ein derartiger kleiner Apparat dient namentlich dazu, um zu zeigen, dass wenn Bausteine feucht sind, sie keine Luft mehr durchlassen. Man kann nämlich auch mit diesem Apparate, indem man durch *c* Luft einbläst, so viel Luft durchtreiben, dass dieselbe aus *c'*, welches unter Wasser taucht, in Blasen austritt. Saugt man aber durch *c'* Wasser auf, so dass dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Der Grund, warum man durch den Pettenkofer'schen Apparat so auffallende Wirkungen erzielt, ist einfach. Indem nämlich die ganze Oberfläche des Steins mit einem impermeablen Ueberzuge versehen ist, kann die in dem Steine befindliche Luft, die man durch Einblasen neuer Luft verdrängt, nicht nach allen Seiten und daher nicht unmerklich entweichen, sondern wird in dem Steine selbst concentrirt und genöthigt, auf dem einzig möglichen Wege, nämlich durch die Röhre *c'*, auszuströmen.

Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses, in einem genau kalibrirten Eudiometer enthaltenes, und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf, wie Fig. 57 zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein. Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser und giesst ihn, stets unter Wasser von etwa 40° C., in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel lässt man so lange in dem Eudiometer, als noch Volumabnahme stattfindet, und sich um die Phosphorkugel herum weisse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und misst das rückständige Luftvolum. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reducirt man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die, für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl, dem Verhältniss von 21 Volumprocenten sich nähern.

Auf welche Weise bei dem S. 149 beschriebenen Versuche die Verpuffung vorgenommen wird, versinnlicht Fig. 58 und 59.

Fig. 59 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach aussen in Oesen münden, und nach innen möglichst wenig von einander abstehen; Fig. 58 zeigt, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analy-

sirenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit herabgedrückt, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht. Die eine Oese *c* verbindet man mittelst eines Platindrahtes mit der äusseren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während

Fig. 57.



Fig. 58.



Fig. 59.



man die Oese *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, lässt sich die stattgefundene Volumabnahme leicht constatiren.

Es ist übrigens diese Volumabnahme anschaulicher zu machen, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Fig. 60 sammt dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometerröhre durch einen Kautschukring und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung, die mit vulcanisirtem Kautschuk überzogene Korkplatte, Fig. 61, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man drückt mittelst eines Halterarms das untere Eudiometerende fest

Fig. 60.

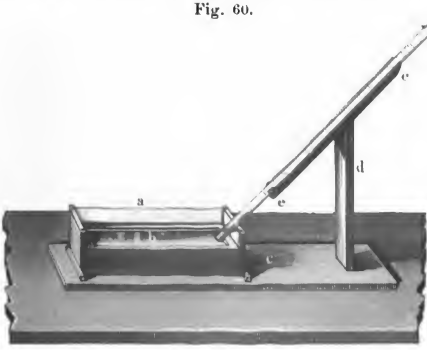


Fig. 61.



gegen diese Platte, und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann in Folge des Aufstossens des Endiometers gegen den Boden der Wanne, dasselbe zertrümmert werden.

Ein sehr zweckmässiges Vorlesungs-Eudiometer hat A. W. Hofmann beschrieben: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, zweiter Jahrgang S. 250 und dessen „Einleitung in die moderne Chemie" 5. Aufl. Fig. 64. Dasselbe eignet sich ganz besonders, um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Processes auftretenden Gasvolumina direct mit einander vergleichen zu können, ohne die Reductionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

Ammoniak.

H_3N	H_3N
Verbindungsgewichtsformel	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 17. Molekulargewicht = 17. Volumgewicht (specifisches Gewicht H = 1): 8,5. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1): 0,5893. Specif. Gew. des liquiden Ammoniaks bei $0^0 = 0,6234$ (Wasser von $0^0 = 1$). Procentische Zusammensetzung: Wasserstoff 17,61, Stickstoff 82,39.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechend durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruche, welches durch starke Abkühlung bis auf — 40° C., oder bei + 10° C. unter einem Drucke von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei — 80° krystallinisch erstarrt. Es schmeckt ätzend, bräunt Curcuma-, bläut geröthetes Lackmuspapier, und bildet mit sauren Gasen dicke, weisse Dämpfe.

In Wasser ist es ausserordentlich löslich; bei 0° löst 1 Gramm Wasser unter dem Drucke von 760^{mm} (Normalbarometerstand) 0,899 Gramm Ammoniak auf, demnach bei dieser Temperatur über 1000 C.C., und diese Absorption erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass in einen, mit diesem Gase gefüllten Cylinder, das Wasser wie in einen leeren Raum stürzt.

Die wässerige Auflösung des Ammoniakgases riecht wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft, reagirt stark alkalisch, und verhält sich überhaupt den kaustischen Alkalien, von denen weiter unten die Rede sein wird, vollkommen ähnlich. Sie führt den Namen Ammoniakliquor, kaustisches Ammoniak oder Salmiakgeist und findet in der Technik und analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Ammoniakliquor, Salmiakgeist.

Durch Kochen verliert diese Auflösung, die im gesättigten Zustande ein specif. Gew. 0,875 zeigt, alles Ammoniak wieder, und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet, oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile: in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpeter-

säure und Wasser: $H_3N + 8O = HNO_6 + 2HO$ oder: $H_3N + 4\Theta = HN\Theta_3 + H_2\Theta$; gleichzeitig wird bei Ueberschuss von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium gebildet. Durch activen Sauerstoff wird es in salpetersaures Ammonium verwandelt. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung des Ammoniakgases in Wasser leitet (vergl. S. 121). Ueber geschmolzenes Kalium oder Natrium geleitet, zerfällt es in Kalium- oder Natriumnitrid und Wasserstoffgas: $H_3N + 3K = K_3N + 3H$. Mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken, oder einen brennenden Körper entzünden, und verbrennt zu Wasser und Stickgas.

Vorkommen. Das Ammoniak ist, zum Theil an salpetrige Säure gebunden, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, wenngleich es darin in nur sehr geringer Menge enthalten ist; es ist ferner ein Product der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Da sich Ammoniak bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe bildet, so ist es auch stets in der Damm- oder Ackererde enthalten. Endlich finden sich geringe Spuren desselben in der Exspirationsluft. Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Ammoniak kann nicht durch directe Einwirkung von Stickstoff auf Wasserstoff dargestellt werden. Wohl aber bildet sich diese Verbindung, wenn die beiden Elemente *in statu nascendi* zusammentreffen; so beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, wobei das Zink sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers und der Salpetersäure oxydirt, und dadurch auf der einen Seite Wasserstoff, und auf der anderen Seite Stickstoff in Freiheit gesetzt werden, die sich im Entstehungszustande zu Ammoniak vereinigen; ferner, wenn man ein Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm leitet: $NO_2 + 5H = NH_3 + 2HO$ oder: $N\Theta + 5H = NH_3 + H_2\Theta$. Seine einfachste Darstellung beruht auf der Zerlegung seiner Verbindungen durch kaustische Alkalien oder Kalk. Gewöhnlich erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium und gebranntem Kalk. Soll es als Gas erhalten werden, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Will man es in wässeriger Auflösung gewinnen, so leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser. Bildung und Darstellung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Ammoniakgas durch den Funkenstrom zersetzt wird, so zerfällt es in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, wobei es seinen Umfang verdoppelt; d. h. die 4 Volumina seiner Bestandtheile sind im Ammoniak selbst auf 2 Volumina condensirt. Volumetrische Zusammensetzung.

2 Vol. Ammoniak enthalten demnach:

1 Volum Stickstoff	14 Gewthle.
3 „ Wasserstoff	3 „
2 Volumina Ammoniak	17 Gewthle.

Das Gewicht eines Volumens Ammoniak, d. h. das Volumgewicht (specif. Gew.) des Ammoniakgases berechnet sich demnach zu 8,5, womit das durch

den Versuch gefundene übereinstimmt. Die gewichtliche und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks, und das Verdichtungsverhältniss versinnlicht nachstehende graphische Darstellung, mit den uns nun schon genügend geläufigen Quadraten:

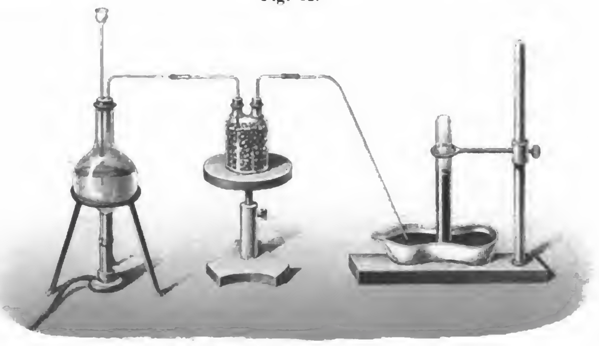
H 1				
H 1	+	N 14	geben	H_3N 17
H 1				
3 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Ammoniakgases.

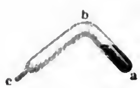
Zur Darstellung des Ammoniaks als Gas im Kleinen erhitzt man sehr starken Ammoniakliquor, wie er gegenwärtig 20-, ja 30procentig im Handel zu beziehen ist, zum Kochen, leitet das sich reichlich entwickelnde Gas, um es zu trocknen, durch eine mit Stücken gebrannten Kalks gefüllte Flasche und fängt es über Quecksilber auf. Fig. 62 versinnlicht den dazu geeigneten Apparat.

Fig. 62.



Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient am Einfachsten der in Fig. 63 abgebildete Apparat. In den Schenkel *ab* des, natürlich anfangs bei *c* offenen Glasrohres *abc*, bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf das Rohr bei *c* vor der Lampe zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *ab* im Wasserbade, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose be-

Fig. 63.



wegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Sehr instructiv lässt sich die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, mittelst der Fig. 64 versinnlichten, von F. G. Müller angegebenen Vorrichtung demonstriren.

Fig. 64.



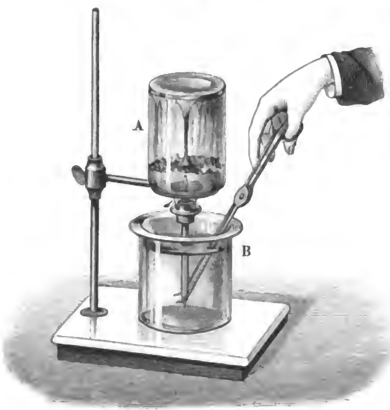
Zwei starke Glasröhren *a* und *b* von 16 Millimeter Durchmesser und 38 und 10 Centimeter Länge, an einem Ende zugeschmolzen, sind an ihren oberen Enden mit den Röhren *dd*, *mm* und *cc* in Verbindung. *dd* verläuft bei *l* in eine engere Röhre *mm* von 1 Mm. Durchmesser, und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre *a* zusammengeschmolzen, so dass *mm* bis auf den Boden derselben reicht. *a* und *b* sind ferner durch die Querröhre *cc* in Verbindung, welche mit dem Glashahn *h* versehen ist. Die Röhre *a*, bis zu $^3/_4$ mit einer bei $+ 8^0$ vollkommen gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol gefüllt, befindet sich durch Korke oben nnd unten befestigt, in dem starken Fusscylinder *A* von 30 Centim. Höhe und 7 Centim. Weite eingesetzt. Durch den oberen, den Cylinder gleichzeitig verschliessenden Kork, ist ausserdem der Heber *g* und die Schenkelröhre *ff*, letztere bis auf den Bo-

den von *A* reichend eingefügt, deren anderes Ende mit dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben *C* in Verbindung steht. Eine dritte, auf der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung des oberen Korks dient dazu, bei Ausführung des Versuchs den Cylinder *A* mit warmem Wasser zu füllen.

Um den Versuch auszuführen, füllt man den Cylinder *A* zu $^3/_4$ mit warmem Wasser, dreht den Hahn *h* auf und stellt das Rohrende *b* in den Cylinder *B*, der mit eiskaltem Wasser (Wasser, Eisstücke enthaltend) gefüllt ist, und bringt hierauf das Wasser im Kolben *C* rasch zum Sieden. Die durch *ff* entweichenden Dämpfe bringen bald auch das Wasser im Cylinder *A* ins Sieden, dadurch wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in *a* ausgetrieben, entweicht durch *cc* und verdichtet sich unter seinem eigenen Drucke in *b*. Die Austreibung des Ammoniakgases wird beschleunigt, wenn man in dem Wasser in *A* zur Erhöhung seines Siedepunktes Kochsalz auflöst. Vermehrt sich das liquide Ammoniak in *b* nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in *C*, und zieht mittelst des Hebers *g* allmählich das heisse Wasser aus *A*, welches man vorsichtig durch kaltes und schliesslich durch Eiswasser ersetzt. Entfernt man nun den Cylinder *B* und dreht den Hahn *h* zu, so strömt das wieder gasförmig werdende Ammoniak aus *b* durch *dd* und *mm* in *a* ein, wo es absorbirt wird. Die durch die ersten eintretenden Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Absorption im Raume oberhalb desselben, und das noch liquide Ammoniak siedet nunmehr in *b* wie im luftleeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre über *b* geschoben, ist in wenigen Augenblicken angefroren.

Die Ausführung des Versuchs bietet keine Gefahr, wenn der Apparat gut gearbeitet ist (derselbe kann von dem Diener des Göttinger Laboratoriums, Herrn Mahlmann, bezogen werden); die Röhren *a* und *b* ertragen einen Druck von 15 Centim., während der Druck im Apparate nur 6 Centim. beträgt. Der Vorsicht halber kann man aber die Röhre *a*, soweit sie aus dem Cylinder *A* ragt, anfangs mit einem Drahtnetz oder einem Tuche umgeben.

Fig. 65.

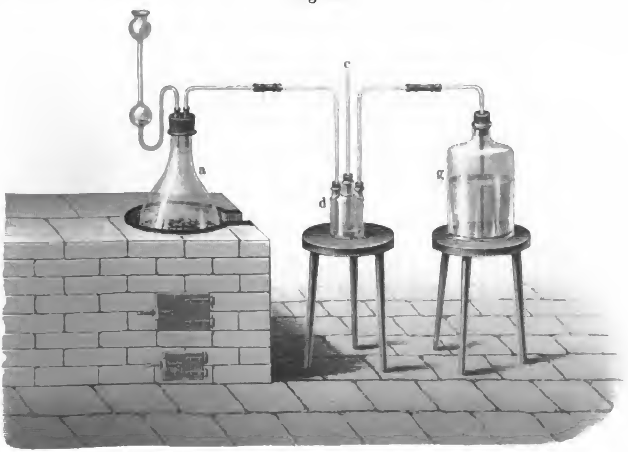


Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbirt wird, lässt sich in sehr eleganter Weise durch folgenden Versuch demonstriren. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche *A*, Fig. 65, ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche Spitze derselben ist offen, die äussere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben, und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nöthig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit wie in Fig. 62 entwickelte Gas, mittelst einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden der, mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten, leeren Flasche zu leiten, und dieselbe, wenn man sicher sein kann, dass sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Korke zu verschliessen. Absorption des Ammoniakgases durch Wasser.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgase unter rascher Volumensabnahme des letzteren. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber zu $^2/_3$ mit Ammoniakgas, und lässt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniakgase in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird. Schmelzen des Eises im Ammoniak.

Den Ammoniakliquor oder Salmiakgeist erhält man durch Sättigen von Wasser mit Ammoniakgas. Es dient dazu der Apparat Fig. 66. Darstellung des Ammoniakliquors.

Fig. 66.

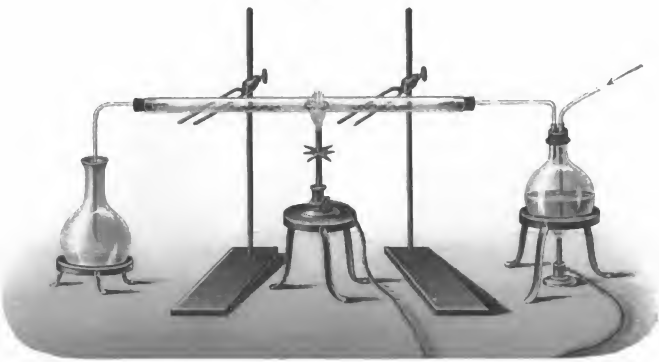


Das in dem mit Sicherheitsröhre versehenen Kolben *a*, aus Salmiak und Kalkhydrat entwickelte Ammoniakgas wird in der, ebenfalls eine Sicherheitsröhre *c* enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen, und gelangt von hier in das Absorptionsgefäss *g*, welches zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird. Die Gasleitungsröhre muss bis auf den Boden der Absorptionsflasche reichen, da das specifische Gewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist, als das des Wassers. Sicherheitsröhren sind ferner unbedingt nothwendig, denn bringt man solche nicht an, so stürzt, wenn die Gasentwickelung nachlässt, das Wasser aus der Absorptions- und Waschflasche unfehlbar in den Entwickelungskolben zurück, und die Operation ist verdorben.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt nachstehender Versuch:

In die Mitte einer, 50 bis 60 Centimeter langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 Centimeter lange Schicht von platinirtem Asbest (mit fein vertheiltem Platinschwamm durchsetzten Asbest) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von geröthetem, auf der anderen von blauem Lackmuspapier. Das dem gerötheten Papiere entsprechende Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem Ammoniakliquor enthaltenden Glaskölbchen, in welches ausserdem noch eine bis unter das Flüssigkeitsniveau reichende Glasröhre eingepasst ist, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Das andere, dem blauen Papier zunächst liegende Ende ist mit einer knieförmig gebogenen Gasleitungsröhre in Verbindung, welche in einen lufterfüllten Glaskolben eingeführt ist. Erhitzt man nun die Röhre an der Stelle, wo der Asbest sich befindet, zum Glühen, und bläst einen mässigen Luftstrom durch den Ammoniakliquor, so färbt sich das geröthete Lackmuspapier sofort blau, während das jenseits des platinirten Asbests liegende blaue Papier ge-

Fig. 67.



röthet wird. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre jenseits des glühenden Asbests ein weisses, ringförmiges Sublimat von salpetersaurem und

salpetrigsaurem Ammonium an, und füllt sich der lufthaltige Glaskolben mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure. Den Apparat versinnlicht Fig. 67.

Zu dem Versuche geeigneten platinirten Asbest bereitet man sich in folgender Weise: Man tränkt möglichst langfaserigen Asbest mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid, legt ihn hierauf in eine ebenfalls concentrirte Salmiaklösung, wodurch sich auf die Faser Ammoniumplatinchlorid niederschlägt, lässt abtropfen und erhitzt allmählich bis zum Glühen.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase kann in nachstehender Weise demonstrirt werden (Fig. 68).

Fig. 68.

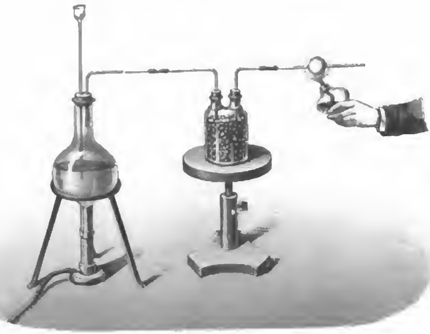


In dem weithalsigen Kolben *A* erhitzt man sehr concentrirten Ammoniakliquor zum Kochen und leitet aus dem Gasometer *B* einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgas in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Spahn, so verbrennt das Gasgemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung, und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Es ist durchaus nöthig, einen weithalsigen Kolben zu nehmen, weil sonst durch Zurückschlagen der Flamme Explosion entstehen kann.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumnitrid bewirkt man am einfachsten, indem man an den Ammoniakentwickelungsapparat, Fig. 69 a. f. S., statt der Gasleitungsröhre eine Kugelröhre anfügt, in welcher sich ein Stückchen wohl abgetrocknetes Kalium befindet. Ist durch den Ammoniakgasstrom Alles mit Ammoniak gefüllt, und man erhitzt das Kalium, unter fortwährendem Zuleiten von Ammoniakgas zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer braungrünen Kruste,

während Wasserstoffgas entweicht, welches an der Mündung der Röhre angezündet fortbrennt. Fig. 69 versinnlicht das Experiment.

Fig. 69.



Schwefel.

Symb. S. Verbindungsgewicht = 16. Atomgewicht S = 32. Molekulargewicht SS = 64. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) bei 860° C. 32; Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) bei 860° C. 2·216. Specif. Gewicht des festen; krystallisirt: 2·045, amorph: 1·957 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde, schmilzt er bei + 111° C. zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum; bei 160° C. wird dieses Fluidum braun und zähflüssiger; bei 200° C. dunkelbraun und ganz zäh; bei 400° C. verwandelt er sich, nachdem er kurz zuvor wieder dünnflüssiger geworden, unter der Erscheinung des Siedens in ein braungelbes Gas, welches einen 500 mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Er ist also destillirbar. Wenn sich Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben Pulvers: Schwefelblumen. Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu einer compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Formen gegossen, den sogenannten Stangenschwefel darstellt; findet dagegen das Erkalten nur allmählich statt, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen

Schwefelblumen.

Stangenschwefel.

Prismen mit rhombischer Basis, welche dem fünften (monoklinen) Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig, werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich abweichende, einem anderen Krystallsysteme angehörende Form. Die herrschende Form derselben ist ein gerades Rhombenoctaëder des vierten (rhombischen) Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der Schwefel ist sonach dimorph (S. 64).

Der Schwefel ist dimorph.

Wenn man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser tropfen lässt, so erhält man eine schön bernsteingelbe, durchsichtige, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält: den amorphen, plastischen Schwefel, dessen specif. Gewicht 1·957 ist, während das des krystallisirten 2·045 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der plastische Schwefel bis auf 100° C. erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Er tritt daher in verschiedenen allotropischen Zuständen auf.

Amorpher, plastischer Schwefel.

Allotropische Zustände des Schwefels.

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines gelblichweissen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulfuris praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich der Schwefelmetalle durch Säuren, in der Gestalt einer grauen, schwammigen, zähen Masse erhalten.

Schwefelmilch.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektricität und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten, lässt ein eigenthümlich knisterndes Geräusch hören; gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Wasser löst, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf; Alkohol, Aether, ätherische Oele, Ammoniak lösen ihn schwierig, ebenso fette Oele; dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, welche beiden Stoffe seine besten Lösungsmittel sind, reichlich aufgenommen; doch ist zu bemerken, dass der amorphe Schwefel, nachdem er fest geworden, in Schwefelkohlenstoff sich nicht löst. Schmilzt man solchen Schwefel und lässt ihn langsam abkühlen, so wird er wieder löslich. Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt Schwefel beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Rhombenoctaëdern des vierten Krystallsystems.

Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen. Wenn er an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, welcher der bekannte Geruch

Beim Verbrennen des Schwefels wird schweflige Säure gebildet,

des brennenden Schwefels zukommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure gebildet. Er hat nächst dem Sauerstoff wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet er sich sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwickelung. Kupfer und Silber verbrennen im Schwefeldampfe, wie Eisen im Sauerstoffgase. Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, die schweflige Säure, zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält (siehe unten), kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Schornsteinbränden.

mit einigen Metallen verbindet er sich unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Im Mineralreiche,

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch gebunden. Der freie, *gediegene* findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei *Urbino*, *Reggio* in Italien, *Girgenti* in Sicilien, *Radoboy* in Croatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulcanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulcanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulcane, den sogenannten *Solfataren*, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu $^{9}/_{10}$ des technisch angewandten Schwefels kommen. Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle: die in der Mineralogie unter den Namen *Kiese* und *Blenden* bekannten Mineralien, sowie gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der, ganze Gebirge bildende *Gyps* zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich kein gediegener Schwefel, wohl aber an andere Elemente gebunden. Im Pflanzenreiche ist er Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten eiweissartigen Körper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls; ferner ist er in den Pflanzensäften in der Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich ebenfalls als Bestandtheil der sogenannten Blutbildner: des Eiweiss- und Faserstoffs, sodann der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrirender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

im Pflanzenreiche,

im Thierreiche.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Schwefel wird im Grossen durch Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels gewonnen. Dies geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den *rohen Schwefel* des Handels liefert,

der noch 10 bis 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird hierauf gewöhnlich einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als **Stangenschwefel**, oder in der Form eines gelben Pulvers: der **Schwefelblumen**, erhalten wird.

Der zu reinigende Rohschwefel wird in gusseisernen Kesseln *G*, Fig. 70, erhitzt, die durch den Canal *D* mit der gemauerten Kammer *A* in Verbin-

Fig. 70.

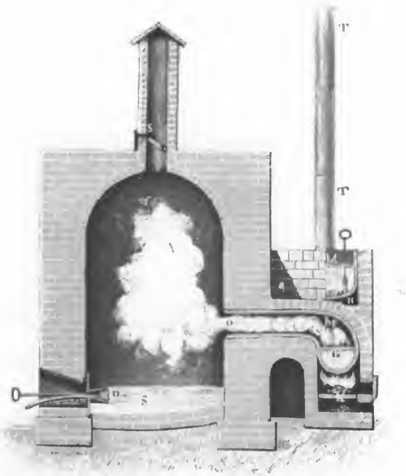


Fig. 71.



dung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu **Schwefelblumen** verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betrieb die Kammerwandungen sich über 111° erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei *S* ansammeln. Durch Oeffnen eines Stopfens bei *O* wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit abgelassen und in feuchte hölzerne Formen, Fig. 71, gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus *G* abdestillirte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und bei Oeffnen des Verschlusses bei *n* in den Kessel *G* gelangt.

Auch aus Schwefelkies, einer als Mineral vorkommenden Verbindung des Eisens mit Schwefel, wird durch Destillation Schwefel gewonnen.

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels.

Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichsten derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen; eine im spanischen Rohschwefel, durch Destillation kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten, vorkommende ist die mit Thallium, einem seltenen Metalle. Die käuflichen Schwefelblumen reagiren von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich etwas sauer. Durch Waschen können sie davon befreit werden, indem man sie nämlich wiederholt mit Wasser abspült (*Floris sulfuris loti* der Pharmacie). Dieselben sind ein Gemenge von amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel und von rhombischem Schwefel.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Säuren des Schwefels.

Man kennt bis jetzt zwei Oxyde des Schwefels, welche den Charakter von Säureanhydriden zeigen, d. h. welche in Berührung mit Wasser, unter Bindung der Elemente desselben, in wahre Säuren übergehen; der einfachste Formelausdruck für diese beiden Anhydride wäre:

SO_2 = Schwefligsäureanhydrid,
SO_3 = Schwefelsäureanhydrid,

und für die durch Bindung von Wasser daraus resultirenden Säuren:

HSO_3 = Schweflige Säure,
HSO_4 = Schwefelsäure.

Beide Säuren sind aber entschieden **zweibasisch** und müssen daher **zwei** durch Metalle vertretbare Wasserstoffverbindungsgewichte enthalten. Obige Formeln für die Anhydride und für die Säuren können daher nicht die wahren sein, dieselben müssen vielmehr verdoppelt werden. Schwefligsäureanhydrid ist hiernach S_2O_4, Schweflige Säure $S_2O_4 + 2HO = H_2S_2O_6$; Schwefelsäureanhydrid S_2O_6 und Schwefelsäure $S_2O_6 + 2HO = H_2S_2O_8$. Man kennt ausserdem noch mehrere Oxysäuren des Schwefels, für welche aus denselben Gründen eine Verdoppelung ihrer ursprünglich angenommenen und einfachsten Formel nöthig erscheint. Durch diese Verdoppelung bleiben aber die dafür gewählten Namen nicht länger zutreffend; sie werden es jedoch wieder, wenn wir uns der Symbole des Schwefels und des Sauerstoffs im Sinne ihrer **Atom- oder Volumgewichte**, d. h. S = 32 und Θ = 16 bedienen, wie dies nachstehende Zusammenstellung erläutert:

$H_2S_2O_4 = H_2S\Theta_2$ Hydromonothionige Säure,
$H_2S_2O_6 = H_2S\Theta_3$ Monothionige Säure (Schweflige Säure),
$H_2S_2O_8 = H_2S\Theta_4$ Monothionsäure (Schwefelsäure),
$H_2S_4O_6 = H_2S_2\Theta_3$ Dithionige Säure, Unterschweflige Säure,
$H_2S_4O_{12} = H_2S_2\Theta_6$ Dithionsäure, Unterschwefelsäure,
$H_2S_6O_{12} = H_2S_3\Theta_6$ Trithionsäure,
$H_2S_8O_{12} = H_2S_4\Theta_6$ Tetrathionsäure,
$H_2S_{10}O_{12} = H_2S_5\Theta_6$ Pentathionsäure.

Diese Nomenclatur gründet sich, wie man sieht, auf die Anwendung der griechischen Zahlwörter und des Wortes *thion* (von *θεῖον*, Schwefel). Zu dieser Zusammenstellung ist ferner zu bemerken: dass Dithionige Säure, Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure nur in ihren Salzen bekannt sind, nicht aber als freie Säuren, da sie, so wie sie aus ihren Salzen abgeschieden werden, sich sofort zersetzen; dass demnach die obigen Formeln aus ihren Salzen abgeleitet sind. Mehrere dieser Säuren sind überhaupt noch sehr wenig studirt. Wir betrachten daher auch nur die wichtigeren derselben ausführlich.

Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Syn.: Schwefligsäureanhydrid.

S_2O_4	$S\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 64. Molekulargewicht = 64. Volumgewicht (specif. Gew. H = 1) 32. Specif. Gew. der gasförmigen (atmosph. Luft = 1): 2·217 berechnet; 2·247 gefunden; der liquiden (Wasser = 1) 1·49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50·0, Sauerstoff 50·0.

Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels dar. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen darin augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel). Eigenschaften.

Das schwefligsaure Gas ist coërcibel. Schon bei — 10° C. ohne Anwendung stärkeren Druckes, ebenso aber auch ohne Anwendung von Kälte bei einem Drucke von 3 Atmosphären, wird es zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von — 50° C. bis — 60° C. erzeugt und bei — 75° C. krystallinisch erstarrt.

Vom Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt, und zwar vermag Wasser von 8° C. sein 58·6faches Volumen von diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser: die **wässerige schweflige Säure**, wahrscheinlich das Hydrat, d. h. die eigentliche schweflige Säure: $H_2S_2O_6$ oder $H_2S\Theta_3$, enthaltend, besitzt Geruch und Geschmack der gasförmigen, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sowohl in gasförmigem Wässerige schweflige Säure.

Zustande, als auch in wässeriger Lösung besitzt die schweflige Säure die Eigenschaft, auf viele gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe **bleichend** zu wirken; die Farbe der entfärbten Stoffe wird aber durch Behandlung mit stärkeren Säuren, Aether, ätherischen Oelen, Benzol und anderen Stoffen mehr, wieder hergestellt. Wegen dieser bleichenden Eigenschaft der schwefligen Säure werden die Dämpfe brennenden Schwefels als Bleichmittel bei Strohgeflechten, bei Seide und Wollenzeugen, und zum sogenannten Schwefeln (Bleichen) des Hopfens angewandt.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0^0 aus, oder leitet man schwefligsaures Gas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, so bildet sich eine blätterig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, über deren Zusammensetzung die Angaben schwanken. Bei + 4^0 C. schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gase. Diese Verbindung scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem schwefligsauren Gase und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Erhitzt man dagegen wässerige schweflige Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf 160^0 C. bis 200^0 C., so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel; letzterer wird dabei zum Theil als in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, amorpher, zum Theil als darin löslicher, krystallisirbarer erhalten. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt die schweflige Säure zwar unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure oxydirt, doch bleiben trockenes schwefligsaures Gas und trockenes Sauerstoffgas gemengt, ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefelsäureanhydrid. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässeriger Lösung sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäure, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht, erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsaurem Blei ($2\,PbO_2 + S_2O_4 = Pb_2S_2O_8$ oder $Pb\Theta_2 + S\Theta_2 = PbS\Theta_4$). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten **Desoxydations-** oder **Reductionsmittel**. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* dagegen verwandelt sie sich in Schwefelwasserstoff.

Schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze und zwar solche, die 1 Verbindungsgewicht, und solche, die 2 Verbindungsgewichte Metall enthalten; sie muss demnach 2 durch Metalle vertretbare Wasserstoffverbindungsgewichte als sogenanntes Hydrat enthalten; zwar ist letzteres als solches nicht darstellbar, da es, sowie es frei

wird, sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfällt; allein aus der Zusammensetzung ihrer Salze ergiebt sich, dass die Formel der eigentlichen schwefligen Säure $H_2 S_2 O_6$ oder in atomistisch-molekularer Ausdrucksweise $H_2 S \Theta_3$ sein müsse. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc., werden die schwefligsauren Salze unter Aufbrausen und Entwickelung von schwefligsaurem Gase zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren.

Vorkommen. Vorkommen. Die schweflige Säure wird aus manchen Vulcanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgestossen. Wenn man berücksichtigt, dass sich der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe von Vulcanen findet, und dass die schweflige Säure das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so kann man über die Entstehung der vulcanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein.

Darstellung. Darstellung. Die Methoden zur Darstellung der schwefligen Säure lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. man oxydirt den Schwefel zu schwefliger Säure, a. durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder im Sauerstoffgase, b. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Braunstein mit Schwefel ($4 MnO_2 + S_2 = 4 MnO + S_2 O_4$ oder $2 Mn\Theta_2 + S = 2 Mn\Theta + S\Theta_2$); von Kupferoxyd mit Schwefel ($4 CuO + 4 S = 2 Cu_2 S + S_2 O_4$ oder $2 Cu\Theta + 2 S = Cu_2 S + S\Theta_2$); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure, a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ($2 Cu + 2 (H_2 S_2 O_8) = Cu_2 S_2 O_8 + 4 HO + S_2 O_4$ oder $Cu + 2 (H_2 S\Theta_4) = Cu S\Theta_4 + 2 H_2\Theta + S\Theta_2$), oder b. durch Kohle, oder c. endlich durch Schwefel.

Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird. Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen in Spuren mit übergerissen wird, und von Wasser befreit, hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu anfüllt, bis zur Sättigung rasch ein, und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Volumverhältnisse. Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht. Es muss sonach das schwefligsaure Gas ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten.

Das Volumgewicht des schwefligsauren Gases ist	32
Das des Sauerstoffs	16
Bleibt als Rest	16.

Dies aber ist das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf. Demnach enthält die schweflige Säure $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu einem Volumen verdichtet; oder es enthalten zwei Volumina schwefligsaures Gas 1 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoffgas. Graphisch:

Θ 16				
	+	S 32	geben:	$S\Theta_2$ 64
Θ 16				

2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Es vereinigen sich demnach 2 Vol. = 32 Gewichtstheile Sauerstoff mit 1 Vol. = 32 Gewichtstheilen Schwefeldampf zu 2 Vol. = 64 Gewichtstheilen schwefligsaurem Gase; das Gewicht eines Volumens der Verbindung berechnet sich daher zu $\frac{64}{2} = 32$. Der Versuch directer Bestimmung lieferte eine annähernde Zahl, die von dem berechneten Werthe deshalb etwas mehr als gewöhnlich abweicht, weil das schwefligsaure Gas, als ein sehr leicht verdichtbares, dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau folgt, d. h. weil sein Volumen nicht mehr ganz genau proportional dem Drucke ist, unter welchem es steht. Aus dieser Betrachtung ersieht man auch, dass 1 Vol. Schwefeldampf genau noch einmal so schwer ist als 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Volumgewichte stehen in dem Verhältnisse der Verbindungsgewichte.

Schwefelsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie Schwefelsäure.

S_2O_6	$S\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 80. Molekulargewicht = 80. Specif. Gewicht: 1·9546 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.

Eigenschaften. Lange, durchsichtige, farblose Prismen, bei + 16° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzend und bei + 46° siedend. Geht beim Aufbewahren unter + 25° in eine wahrscheinlich polymere Modification über, welche ausserordentlich feine weisse Nadeln, oder eine verfilzte weisse Masse darstellt. Bleibt bis zu einer Temperatur von + 50° fest, wird aber über + 50° erwärmt, allmählich wieder flüssig und in die erste Modification verwandelt. Stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus, zieht, wie alle Anhydride, mit grösster Begierde Wasser auch aus der Luft an, vereinigt sich mit selbem chemisch und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure. Wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme

entwickelt. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure fallen, so findet Lichtentwickelung und Explosion statt. Dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff. Durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird es sogleich zerlegt; es bildet sich Wasser und Schwefel scheidet sich ab, der in der überflüssigen Säure sich mit blauer Farbe löst und damit schweflige Säure bildet. Das Schwefelsäureanhydrid röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht, und verbindet sich mit Schwefel und Jod. Es ist höchst ätzend und giftig.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Schwefligsäureanhydrid durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner, indem man trockenes schwefligsaures und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natriums. Durch Destillation über einer Schichte von Phosphorsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasgefässe wird es gereinigt.

Schwefelsäure Schwefelsäurehydrat.
(Monothionsäure.)

$H_2S_2O_8$ oder $2HO, S_2O_6$	$H_2S\Theta_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 98. Molekulargewicht = 98. Specif. Gewicht bei 0°: 1·854 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32·6, Sauerstoff 65·3, Wasserstoff 2·1, oder Schwefelsäure 81·63, Wasser 18·37.

Eigenschaften.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe, eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillirbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei + 338° C., und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98·7 Procent Schwefelsäure überdestillirt. Auch in den festen Agregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige, sechsseitige Prismen dar. Die concentrirte Säure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle der

reinen Schwefelsäure; diese einmal fest gewordene Säure schmilzt dann erst bei + 10·5° C. Einmal geschmolzen bleibt sie auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10·5° C. steigt.

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässeriger wird, und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, wenn sie, mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. sie werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen, wobei die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäure und Wasser mengt, und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $^{29}/_{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97·1 Raumtheile. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heissen im Allgemeinen **verdünnte Schwefelsäure**, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, an-

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie mischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Contraction des Volumens des Gemisches.

Verdünnte Schwefelsäure.

zunehmen, dass die Schwefelsäure sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Theile Säure mit 18·4 Theilen Wasser vermischt, eine Säure entsteht, die ein specifisches Gewicht von 1·78 zeigt und bei + 4° C. krystallisirt. Diese Säure betrachtete man daher im Lichte der früheren, der Hydrattheorie, als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure. Ausserdem nahm man noch weitere Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an. Es scheint in ihnen aber das Wasser die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukommt, und ist jedenfalls sehr lose gebunden. Erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalte, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, es steigt der Siedepunkt fortwährend, während verdünntere Säure übergeht, bis der Rückstand in der Retorte die Concentration von 98·7 Proc. Schwefelsäure erreicht hat; dann erst geht bei der constant bleibenden Temperatur von 338° C. die Säure von der angegebenen Stärke über. Dieses Verhalten entspricht der Voraussetzung, dass das eigentliche Hydratwasser der Schwefelsäure, oder besser die 2 Verbindungsgewichte H und O, welche die Theorie darin als Hydratwasser annimmt, in einer anderen Weise gebunden sind, wie jenes Wasser, welches sich so leicht von den Säuren trennen lässt, ja es macht sogar eine andere Gruppirung der Elemente des Wassers, wie sie ja die neuere Theorie voraussetzt, sehr plausibel.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure, und vermindert sich ihr specifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure ohne Schwierigkeit finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, so namentlich, wie wir bereits gesehen haben, auch die Salpetersäure.

Ein- und mehrbasische Säuren.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Verbindungsgewichte Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure, und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Verbindungsgewichte Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt werden. Bei der Salpetersäure, welche nur 1 Verbindungsgewicht Wasserstoff enthält, ist die Sättigungscapacität durch die Aufnahme eines Verbindungsgewichtes Metall erschöpft; bei der Schwefelsäure dagegen bedarf es zur völligen Sättigung der Säure zweier Verbindungsgewichte Metall, und es sind zwei Reihen von Salzen möglich: solche, in welchen nur 1 Verbindungsgewicht des Wasserstoffs der Säure durch 1 Verbindungsgewicht eines Metalls ersetzt ist, und solche, welche 2 Verbindungs-

gewichte Metall enthalten, wo also sämmtlicher Wasserstoff der Säure vertreten erscheint. Wir nennen solche Säuren, welche, wie z. B. die Salpetersäure, nur ein Verbindungsgewicht durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, einbasische, solche dagegen, welche mehr wie ein Verbindungsgewicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten, mehrbasische Säuren. In diesem Sinne ist die Salpetersäure eine einbasische, die Schwefelsäure (schweflige Säure u. s. w.) eine zweibasische Säure.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure.

Englische Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenannte englische Schwefelsäure, und als Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist eine mehr oder weniger verunreinigte Schwefelsäure mit etwas Wasser. Durch hineingefallenen Staub und dergleichen ist sie gewöhnlich gelblich gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, schwere ölige Flüssigkeit von 1·9 specif. Gewicht, stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus, und ist als ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure zu betrachten. Wird diese Säure unter 0^0 abgekühlt, so scheiden sich grosse Krystalle ab, welche die Elemente des Wassers und des Schwefelsäureanhydrids enthalten, deren Zusammensetzung übrigens zu wechseln scheint, jedenfalls aber mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind Schwefelsäureanhydrid, welches ihr durch gelindes Erwärmen vollständig entzogen werden kann. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure der Sauerstoff theilweise oder ganz entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, in schweflige Säure verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden schwefelsaure Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu schwefliger Säure reducirt; Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Durch starke galvanische Ströme scheint sie in Schwefel und Sauerstoff zu zerfallen. Auch durch Wasserstoff im Ausscheidungszustande wird die Schwefelsäure und zwar zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man nämlich auf Zink und Wasser concentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einer heissen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Thierreiche merkwürdiger Weise als Be-

standtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galia*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart, und von einigen anderen *Gasteropoden*. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte, d. h. in vielem Wasser aufgelöste ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet; im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Darstellung. Die Darstellung der Schwefelsäure wird für gewöhnlich nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft 60,000 und mehr Centner jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde. Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen, deren nähere Beschreibung, als dem Gebiete der Technologie angehörend, und wegen der ziemlich umständlichen Details hier nicht eingehend berücksichtigt werden kann, beruht darauf, dass zwar durch Verbrennung von Schwefel allein keine Schwefelsäure erhalten wird, sondern nur schweflige Säure; dass aber die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schweflige Säure, wenn sie mit atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung kommt, allmählich, bei Gegenwart von energischeren Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Untersalpetersäure jedoch sehr rasch in wasserhaltige Schwefelsäure übergeführt wird. Theorie des Verfahrens.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel, oder von Schwefelkiesen erzeugte schweflige Säure, gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in innen mit Blei ausgelöthete, aus Holz gezimmerte Kammern geleitet (sogenannte Bleikammern), in welchen die Oxydation der schwefligen Säure sofort stattfindet. Die gebildete, natürlich sehr verdünnte Schwefelsäure schlägt sich als Regen nieder und sammelt sich am Boden der Kammern an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und vollständiger auf einander einwirken können. Bleiplatten werden deshalb zur Ausfütterung der Kammern verwendet, weil das Blei ein Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen wird.

Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig und überdies durch Salpeter-

säure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinkesseln geschieht.

Der bei der Schwefelsäuregewinnung stattfindende Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

I. Salpetersäure, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:

$$S_2O_4 + 2(HNO_6) + nHO = H_2S_2O_8 + 2NO_4 + nHO$$

oder:

$$S\Theta_2 + 2(HN\Theta_3) + nH_2\Theta = H_2S\Theta_4 + 2N\Theta_2 + nH_2\Theta.$$

II. Untersalpetersäure in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf zerlegt sich in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3(NO_4) + 2HO = 2(HNO_6) + NO_2,$$

oder:

$$3(N\Theta_2) + H_2\Theta = 2(HN\Theta_3) + N\Theta.$$

III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt giebt Untersalpetersäure:

$$NO_2 + 2O = NO_4,$$

oder:

$$N\Theta + \Theta = N\Theta_2.$$

Man sieht hieraus, dass sich die durch Oxydation der schwefligen Säure reducirte Salpetersäure immer wieder regenerirt, indem durch den stets vorhandenen Wasserdampf die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt wird, welch letzteres bei Gegenwart von überschüssiger atmosphärischer Luft wieder zu Untersalpetersäure wird, und so geht der Process fort und fort, und es erklärt sich hieraus, warum bei richtig geleitetem Betriebe eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die auf eben besprochene Weise gewonnene Schwefelsäure ist noch wasserhaltig und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Bleioxyd, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

Bleikammerkrystalle.

Wenn es bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern an Wasser fehlt, so bilden sich die sogenannten **Bleikammerkrystalle**, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen und nach der empirischen Formel HS_2NO_{10}, $(HSN\Theta_5)$ zusammengesetzt sind. Ueber ihre rationelle Formel herrscht noch Unsicherheit. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige oder Untersalpetersäure. Ihre Bildung ist im Fabrikbetriebe möglichst zu vermeiden, denn wenn sie durch Wasser nicht alsbald zerlegt werden, so lösen sie

sich auf und verunreinigen die Säure; ausserdem wird dadurch eine gewisse Menge salpetriger Säure unwirksam. Eine Störung des Betriebes kann endlich dadurch eintreten, dass sich die salpetrige Säure bei einer grösseren Menge von Wasser mit schwefliger Säure in Stickoxydul umsetzt, wie denn auch sehr verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure unter gewissen Bedingungen Stickoxydul liefern; da aber dem Stickoxydul die Fähigkeit, sich unmittelbar höher zu oxydiren, abgeht, so geht es für den Process natürlich verloren.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls. Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl wird durch gelindes Glühen eines Salzes der Schwefelsäure: des schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriols) erhalten, welches dabei seine Schwefelsäure in der Art verliert, dass die Hälfte davon überdestillirt und die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt. Die Destillation geschieht aus thönernen Retorten und in Vorlagen aus demselben Material. Wohl das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Nordhäuser Vitriolöl wird aber auf die Weise bereitet, dass man in die Vorlagen bereits vor der Destillation englische Schwefelsäure bringt und nun erst destillirt.

Unterschwefelsäure.

Syn.: Dithionsäure.

$H_2S_4O_{12}$	$H_2S_2\Theta_6$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 162. Molekulargewicht = 162. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 44·44, Sauerstoff 55·56.

Die Unterschwefelsäure ist im sogenannten Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

Eigenschaften. Im Hydratzustande stellt sie eine geruchlose, saure Flüssigkeit dar, welche in der Hitze in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. In der That ist sie so zusammengesetzt, dass man sie als eine Verbindung von gleichen Verbindungsgewichten Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure betrachten könnte:

$$H_2S_4O_{12} = S_2O_4 + H_2S_2O_8,$$

oder:

$$H_2S_2\Theta_6 = S\Theta_2 + H_2S\Theta_4.$$

Auch ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie ebenfalls zu schwefliger Säure reducirt; bei fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffs verwandelt sich letztere in Schwefelwasserstoff.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Unterschwefelsäure, indem man schwefligsaures Gas in mit kaltem Wasser angerührtes Mangansuperoxyd leitet, wobei unterschwefelsaures Manganoxydul entsteht:

$$2\,MnO_2 + 2\,S_2O_4 = Mn_2S_4O_{12},$$

oder:

$$Mn\Theta_2 + 2\,S\Theta_2 = MnS_2\Theta_6.$$

Das unterschwefelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschwefelsaures Baryum, wobei Manganoxydul sich abscheidet; das unterschwefelsaure Baryum zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum und freie Unterschwefelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird.

Unterschweflige Säure.

Syn.: Dithionige Säure.

$H_2S_4O_6$	$H_2S_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht und Molekulargewicht = 114.

Ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, da sie, so wie man versucht, sie aus ihren Verbindungen frei zu machen, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt: $H_2S_4O_6 = 2\,HO + S_2O_4 + S_2$ oder $H_2S_2\Theta_3 = H_2\Theta + S\Theta_2 + S$.

Werden die Salze der unterschwefligen Säure mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der unterschwefligsauren Salze ist die Gewinnung des unterschwefligsauren Natriums, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefelpulver kocht.

Unterschwefligsaures Natrium bildet sich ferner, wenn man schwefligsaures Gas in eine Auflösung von Schwefelnatrium einleitet, wobei sich Schwefel abscheidet. Beide Bildungsweisen werden durch nachstehende Formelgleichungen erläutert:

$$Na_2S_2O_6 + S_2 = Na_2S_4O_6,$$

oder:

$$Na_2S\Theta_3 + S = Na_2S_2\Theta_3.$$

$$4\,(NaS) + 3\,(S_2O_4) = 2\,(Na_2S_4O_6) + 2\,S,$$

oder:

$$2\,Na_2S + 3\,(S\Theta_2) = 2\,(Na_2S_2\Theta_3) + S.$$

Alle löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers, namentlich auch Chlorsilber aufzulösen.

Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschwefligsaure Natrium in der analytischen Chemie, und in der Photographie zum Fixiren der Bilder Anwendung.

Hydromonothionige Säure. Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Hydromonothionige Säure.

Hydromonothionigsaures Natrium: $NaHS_2O_4$ oder $NaHS\Theta_2$, erhält man neben monothionigsaurem Zinknatrium bei der Behandlung einer concentrirten Auflösung von saurem schwefligsaurem (monothionigsaurem) Natrium mit Zinkspähnen unter Abschluss von Luft und bei guter Abkühlung. Das Salz stellt feine weisse Nadeln dar, welche an feuchter Luft sofort unter starker Erhitzung zersetzt werden. Auch beim Erhitzen zersetzen sie sich leicht. Sie sind leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Die Lösungen dieses Salzes entfärben Indigo- und Lackmustinctur und wirken stark reducirend. Bei der Einwirkung der Luft färben sich die entfärbten Lösungen wieder. Die freie Hydromonothionige Säure: $H_2S_2O_4$, oder $H_2S\Theta_2$ entsteht bei der Einwirkung von Zinkspähnen auf schweflige Säure nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_4 + 2\,Zn + 2\,HO = Zn_2S_2O_6 + H_2S_2O_4$$

oder:

$$2\,S\Theta_2 + Zn + H_2\Theta = ZnS\Theta_3 + H_2S\Theta_2$$

und bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure als eine tief orangegelbe Lösung von starkem Entfärbungsvermögen und grosser Unbeständigkeit. Sie trübt sich rasch und scheidet Schwefel ab, wobei sie farblos wird.

Trithionsäure.

Trithionsaures Kalium: $K_2S_6O_{12}$ oder $K_2S_3\Theta_6$, bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsauren Kalium mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gase in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium. Aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, zerfällt sie sofort in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; ist sonach im freien Zustande nicht bekannt.

Tetrathionsäure.

Tetrathionsaures Natrium: $Na_2S_8O_{12}$ oder: $Na_2S_4\Theta_6$, wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium Jod bis zur Sättigung auflöst:

$$2\,(Na_2S_4O_6) + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_8O_{12}$$

oder:

$$2\,(Na_2S_2\Theta_3) + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4\Theta_6.$$

Aus ihren Salzen durch Schwefelsäure abgeschieden, bleibt die Säure in verdünntem Zustande, wie es scheint, unzersetzt, zersetzt sich aber beim Concentriren der Lösung.

Pentathionsäure. **Pentathionsäure:** $H_2S_{10}O_{12}$ oder: $H_2S_5\Theta_6$, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$5\,S_2O_4 + 10\,HS = H_2S_{10}O_{12} + 8\,HO + 10\,S$$

oder:

$$5\,S\Theta_2 + 5\,H_2S = H_2S_5\Theta_6 + 4\,H_2\Theta + 5\,S.$$

Auch diese Säure zersetzt sich beim Concentriren.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

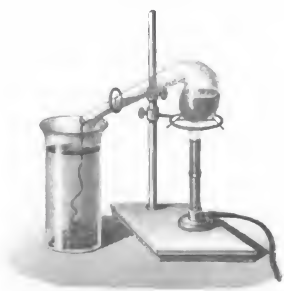
Experimente mit Schwefel. 1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte mit lose angelegter Vorlage (ohne Korkverbindung) über der Weingeist- oder Gaslampe. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Darstellung der Schwefelblumen im Kleinen. Hierzu eignet sich der in Fig. 72 abgebildete Apparat.

Der grosse seitlich tubulirte Ballon vertritt die Schwefelkammer. Die möglichst klein zu wählende, zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte mit

Fig. 72.



Fig. 73.



kurzem Halse, ist mittelst eines durchbohrten Stopfens in der Tubulatur des Ballons so befestigt, dass das Halsende in selben hineinragt. Wird der Schwefel bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. Kry-

stallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel und lässt den flüssig gewordenen sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstösst man diese mit einem Glasstabe, und lässt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfliessen. Nach dem vollständigen Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Tiegels mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 4. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung in einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Diese geschieht in äusserst eleganter Weise mittelst eines von Hiller angegebenen Apparates, Fig. 73. Die kleine Retorte ist zur Hälfte mit Schwefel gefüllt, und wird bis zum Kochen desselben erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, aus dem Retortenschnabel in dünnem Strahle ausfliessend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäss gelangt. Unter dem Wasser bildet er sehr schöne kugelig-traubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einem dünnwandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann zusammengeballtes unächtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem eisernen Löffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwickelung und mit so starker Hitze, dass zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und als Schwefeleisen abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf ferrum limatum (sehr fein vertheiltes Eisen), so zeigt sich eine prachtvolle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub an allen Theilen des Kölbchens anhaftet, so dass das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.

Darstellung des schwefligsauren Gases.

Zur Darstellung der schwefligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 74 abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdrehspähne oder Quecksilber und so viel concentrirte Schwefelsäure, dass der Kolben zu etwa $1/3$ gefüllt ist. Die an

Fig. 74.



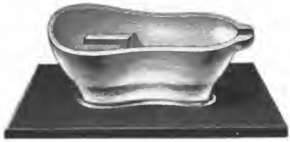
den Kolben sich anschliessende Wulf'sche dreihalsige Flasche enthält etwas Wasser und dient dazu, das Gas zu waschen, d. h. von der mit übergerissenen Schwefelsäure zu befreien. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Das Erwärmen des Kolbens geschieht entweder durch einige glühende Kohlen, oder mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, jedenfalls vorsichtig, und es ist dahin zu sehen, dass die Kupferdrehspähne sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Quecksilberwannen. Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannen sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 75 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Glascylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 76.

Fig. 75.

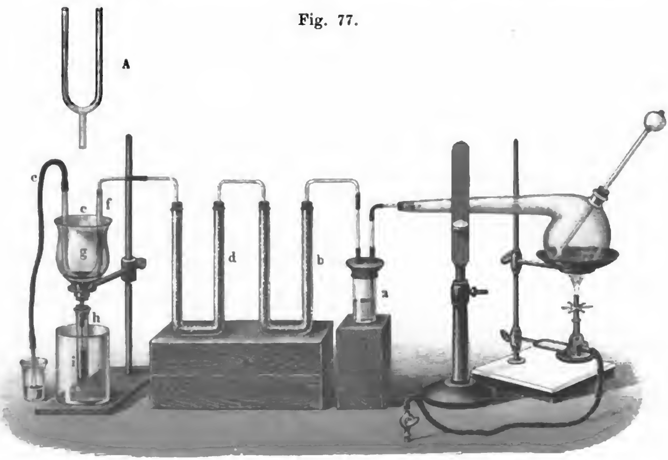


Fig. 76.



Im Allgemeinen giebt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern und doch hinreichend tief sind. Die Glascylinder, welche man zum Auffangen der Gase über Quecksilber anwendet,

Fig. 77.



müssen stark im Glase sein, weil sie sonst sehr leicht durch das schwere Gewicht des Quecksilbers zersprengt werden.

Darstellung der liquiden schwefligen Säure.

Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 77. Das Gas wird auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt, in der Flasche *a* gewaschen, und geht von hier durch zwei U-förmige Röhren *b* und *d*, von denen die erste schwefelsaures Kalium, die zweite Chlorcalcium in groben Stücken enthält, durch welche Substanzen es von aller Schwefelsäure und aller Feuchtigkeit vollkommen befreit wird. Aus diesen Röhren gelangt das Gas in den Apparat *c*. Derselbe besteht aus der U-förmigen Röhre *f*, die an ihrer unteren Biegung eine Tubulatur besitzt und sich in der, mit einer Kältemischung gefüllten, unten tubulirten Glocke *g* befindet. Die Tubulatur der U-Röhre *f* geht durch die mit einem Korke verschlossene Tubulatur der Glocke *g*, und mündet luftdicht in die Proberöhre *h*, welche in einen mit Schnee und Kochsalz gefüllten Cylinder *i* herabreicht. Das in der Röhre *f* verdichtete schwefligsaure Gas tropft in die Proberöhre *h*, welche man, wenn sie damit gefüllt ist, abnehmen und durch eine andere ersetzen kann. Die U-Röhre für sich mit der Tubulatur versinnlicht *A*. Durch die Leitungsröhre *e* leitet man das überschüssige schwefligsaure Gas, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Kalkmilch, oder in einen, schädliche Gase abführenden Zugcanal.

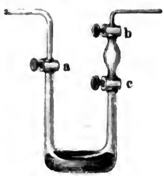
Aufbewahrung der liquiden schwefligen Säure.

Will man die liquide schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 78 versinnlicht. Der obere Theil *A* dieser Röhre dient als Trichter. Wird die Säure durch selben eingegossen, so verwandelt sich der erste, in die Röhre *B* gelangende Tropfen in Dampf und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe der schwefligen Säure und es füllt sich der leere Raum mit liquider schwefliger Säure an. Wenn die Röhre zu $\frac{2}{3}$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Fig. 78.



Fig. 79.



Ein sehr bequemer Apparat zur Condensation der schwefligen Säure und zum Experimentiren damit ist der in Fig. 79 abgebildete. Der Apparat ist inclusive der Hähne ganz aus Glas gefertigt (von Geissler). Hat sich in der in einer Kältemischung stehenden, und den Theil *h* in der Fig. 77 vertretenden Vorrichtung eine genügende Menge schwefligsaures Gas condensirt, so werden die Hähne sämmtlich geschlossen, und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit der liquiden schwefligen Säure experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* einen Antheil der Säure ausströmen; hierauf wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Sehr gut eignet sich der Apparat auch, um die Verdunstungskälte der liquiden schwefligen Säure zu zeigen. Zu diesem Zwecke befestigt man an die Mündung der Hähne *a* und *b*, mittelst eines Kautschukrohrs eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren längeren Schenkel man etwa 30 Centimeter tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen lässt, und öffnet alle Hähne. Die verdunstende

Säure wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch liquide Theil sich so stark abkühlt, dass der Apparat sich äusserlich vollkommen beeist (Wöhler). Es dauert übrigens ziemlich lange, bis die Bereifung auf einige Entfernung hin sichtbar wird. Auch mittelst der in Fig. 78 abgebildeten Röhre, die zu diesem Versuche etwa 30 Centimeter lang und 15 Millimeter weit zu wählen ist, lässt sich, freilich nicht so bequem, der Versuch ausführen. Ist sie mit liquider Säure gefüllt und zu einer langen Spitze bei *a* zugeschmolzen, so fügt man daran mittelst einer Kautschukröhre luftdicht eine rechtwinklige, in Wasser zu tauchende Glasröhre und bricht, nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Kautschukrohre ab.

Darstellung wässeriger schwefliger Säure.

Zur Darstellung wässeriger schwefliger Säure entwickelt man, der geringeren Kosten halber, das schwefligsaure Gas durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gepulverter Holzkohle, und leitet das mittelst einer Waschflasche von Schwefelsäure befreite Gas in Flaschen, welche mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser beinahe ganz angefüllt sind, in sehr raschem Strome ein, um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden. Sobald die Lösung gesättigt ist, werden die Flaschen, luftdicht verkorkt und umgekehrt, mit durch Wasser von der Luft abgesperrten Pfropfen aufbewahrt. Bei dem Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge von schwefligsaurem und Kohlensäuregas. Diese Beimengung ist aber für die Darstellung der wässerigen schwefligen Säure von keinem Nachtheile, da die anfangs vom Wasser absorbirte Kohlensäure in dem Maasse, wie sich die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, wieder ausgetrieben wird.

Die Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternde, wichtigere Experimente sind etwa folgende:

Experimente mit schwefliger Säure.

1. Brennende Körper verlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse, auf einem Glasteller stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel, und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an und stürzt die Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden alsbald vollkommen weiss. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 80. 3. Die liquide Säure siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihr lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer, mit liquider schwefliger Säure gefüllten und vorher in einer Kältemischung gestandenen Röhre ab, wobei die Säure sogleich in lebhaftes Sieden geräth. 4. Die schweflige Säure wirkt als Reductionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem, reinem, schwefligsaurem Gase gefüllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuperoxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen: Man fällt eine Lösung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem Natrium, und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Blei in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man $3^1/_2$ Theile krystallisirtes kohlensaures Natrium. Auch kann

Fig. 80.



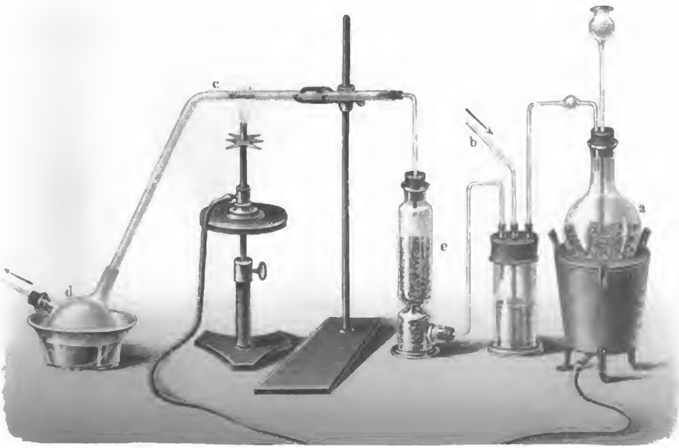
man diesen Versuch in etwas modificirter Form ausführen, indem man sorgfältig getrocknetes schwefligsaures Gas über das in einer Kugelröhre befindliche nöthigenfalls erwärmte Superoxyd leitet.

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsichtig und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem, an den sehr kurzen Hals der Retorte, mittelst eines durchbohrten Korks gut angepassten und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kältemischung umgebenen Glasgefässe verdichtet. Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch vorsichtige Destillation von Nordhäuser Vitriolöl,

Ein anderer sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von trockenem schwefligsaurem und Sauerstoffgase. Fig. 81. durch Einwirkung von Platinschwamm auf ein Gemenge von schwefligsaurem und Sauerstoffgas

Man leitet durch die, mit platinirtem Asbest zum Theil gefüllte, starke Glasröhre *c* ein Gemenge von, in einer Waschflasche durch Schwefelsäure ge-

Fig. 81.



trocknetem, schwefligsaurem Gas aus *a* und von Sauerstoffgas aus einem Gasometer *b*, während die Stelle der Röhre, wo der platinirte Asbest liegt, zum Glühen erhitzt wird. An die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angefügt, welche von einer Kältemischung umgeben ist, und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Es ist dahin zu sehen, dass die Gase nicht in zu schnellem Strome durch die Waschflasche streichen, da sie sonst nicht Zeit haben, ihre Feuchtigkeit völlig abzugeben. Will man ganz sicher gehen, so schaltet man noch eine zweite Schwefelsäureflasche, oder eine mit Schwefelsäure benetzte Perlenröhre ein. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Platinirten Asbest bereitet man sich,

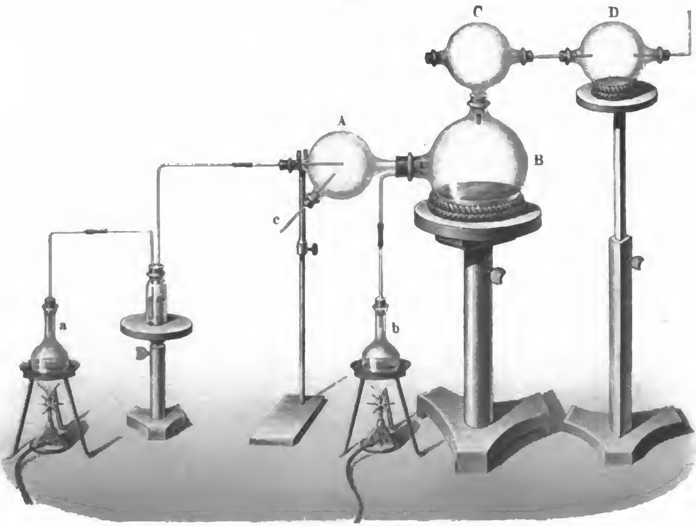
indem man ausgeglühten Asbest mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Platinchlorid durchtränkt, und hierauf in eine ebenfalls concentrirte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, lässt die eingesaugte Flüssigkeit völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Darstellung der englischen Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die Bereitung der englischen Schwefelsäure lässt sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen und durch einen Collegienversuch veranschaulichen, und zwar dient dazu zweckmässig der in Fig. 82 abgebildete Apparat.

In den Ballon *A* leitet man aus *a* entwickelte schweflige Säure, und durch *c* mittelst eines Blasebalgs oder mittelst eines Luftgasometers von Zeit zu Zeit

Fig. 82.



Luft. Der Ballon *B* enthält etwas rauchende Salpetersäure, und während des Versuches wird in *b* entwickelter Wasserdampf in selben geleitet; *B* repräsentirt die eine, *C* und *D* die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Wenn es in *B* und *C* an Wasser fehlt, so bedecken sich die Wände der Ballons allmählich mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen oder nadelförmigen Krystallen: Bleikammerkrystalle.

Zur Erläuterung des ganzen, sowohl theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorgangs ist es zweckmässig, den Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt, und deshalb zur Bildung der Bleikammerkrystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf aus *b* zu entwickeln.

Haben sich die Krystalle gebildet und man leitet nun Wasserdampf ein, so sieht man sie sich unter Aufbrausen zersetzen.

Man kann auch die Bildung der Bleikammerkrystalle auf einem anderen Wege veranschaulichen, indem man in einer vorher ausgezogenen Röhre, wie sie Fig. 78 versinnlicht, liquide schweflige Säure mit liquider Untersalpetersäure vermischt und hierauf die Röhre vor der Lampe zuschmilzt. Nach einigen Tagen ist die Röhre mit Krystallen erfüllt, die bei 200° C. schmelzen und unzersetzt destillirbar sind.

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab und misst nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

HS	H_2S
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 17. Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1): 17; (atmosph. Luft = 1): 1·177. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5·88, Schwefel 94·12.

Vollkommen farbloses, durchsichtiges, coërcibles Gas von höchst unangenehmem, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichen Geruche und herbem, widerlichem Geschmacke. Es ist nicht athembar und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeathmet, als Gift. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Lackmuspapier, feucht in das Gas gebracht, wird davon geröthet. Wenn es einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Eigenschaften.

einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit von 0·9 specifischem Gewicht, welche bei einer Kälte von — 85° C. krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser.

In Wasser ist es löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und der Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muss man Schwefelwaserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten und umgekehrten Flaschen unter Wasser aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Wasser austreiben.

Zersetzungen desselben.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird er theilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Entweichen salpetriger Säure. Auch durch schweflige Säure wird es zersetzt und zwar in sehr bemerkenswerther Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht: ($S_2O_4 + 4\,HS = 4\,HO + 6\,S$ oder: $S\Theta_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2\Theta + 3\,S$). Dadurch wird die schweflige Säure zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt, in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa 40° bis 50° C., so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges Metall, so ist: $M + HS = MS + H$ oder: $2\,M + H_2S = M_2S + H_2$. Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoff-

wasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wasserstoffsulfids zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung: $MO + HS = MS + HO$ oder: $M_2\Theta + H_2S = M_2S + H_2\Theta$.

Praktische Anwendung davon.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser und auch in Säuren unauflöslich sind, so fallen sie sogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den wässerigen und sauren Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet ebensowohl das Schwefelwasserstoffgas, als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung ebensowohl, wie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimon dadurch orangeroth, Blei schwarz, Zink weiss, Arsen gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthalten die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur vorzüglich in gewissen Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland und von Bagnères, Barèges, Eaux Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist, und nach Versuchen $^1/_{100}$ desselben in der Luft hinreichend ist, um einen Hund zu tödten, so erklärt es sich hieraus, warum Arbeiter, welche Abtrittgruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getödtet zu werden, ausgesetzt sind.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselerde, leitet; ausserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff in *statu nascendi* zusammenkommen: so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwe-

felmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink wird Schwefelwasserstoff gebildet (s. S. 178). Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichungen:

$$2\,FeS + H_2S_2O_8 = Fe_2S_2O_8 + 2\,HS$$

oder:

$$FeS + H_2S\Theta_4 = FeS\Theta_4 + H_2S$$

ausgedrückt; als Product der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol, und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas, und zwar nach den Formelgleichungen:

$$FeS + HCl = FeCl + HS$$

oder:

$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoffe beimischt. Man nimmt dann Schwefelantimon, und zersetzt dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entstehen. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Zinn im Schwefelwasserstoffgase geschmolzen wird, so wird dem Gase aller Schwefel entzogen, indem sich Schwefelzinn bildet, und es bleibt ein dem Schwefelwasserstoffgase gleiches Volumen Wasserstoffgas zurück. Es enthält sonach ein Volumen Schwefelwasserstoffgas ein Volumen H.

Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. von seinem Volumgewichte,

1 Vol. HS	17 Gewthle.
1 „ H ab	1 „
so bleibt . .	16 Gewthle.

1 Vol. Schwefeldampf wiegt aber 32 Gewthle, daher besteht 1 Vol. HS aus

½ Vol. Schwefeldampf	16 Gewthle.
1 „ Wasserstoff	1 „
1 Vol. Schwefelwasserstoff . . .	17 Gewthle.

oder es entstehen 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf; es findet daher bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeldampf und Wasserstoffgas dieselbe Condensation von ⅓ statt, wie bei der Bildung des Wassers, wie nachstehende graphische, volumetrische und gewichtliche Darstellung versinnlicht:

H 1				
	+	S 32	geben	H_2S 34
H 1				
2 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn.: Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure, Wasserstoffsupersulfid.

Gelbe, schwere, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem Geschmack, die Haut weiss färbend, brennbar und entzündet mit blauer Schwefelflamme brennend. Schwerer wie Wasser, von 1·769 specif. Gew. und in selbem unlöslich. Zersetzt sich von selbst in Schwefelwasserstoffgas und in sich krystallisirt ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzung wird durch Wärme, sowie durch alle jene Agentien, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsuperoxyd, verlangsamt. Da es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel vollkommen rein zu erhalten, so ist seine Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit direct festgestellt; die vielen Analogien mit dem Wasserstoffsuperoxyd würden es allerdings wahrscheinlich machen, dass seine Formel der des Wasserstoffsuperoxyds analog, oder dass er Wasserstoffsuperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; allein auf indirectem Wege wurde die Zusammensetzung eines, in seinen Eigenschaften mit der beschriebenen Verbindung übereinstimmenden Wasserstoffsupersulfids, als der Formel HS_3 oder H_2S_3 entsprechend, gefunden, wobei es allerdings dahingestellt bleibt, ob nicht noch anders zusammengesetzte Wasserstoffsupersulfide von ähnlichen Eigenschaften existiren. Eigenschaften.

Die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffschwefels in Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgt auch bei Gegenwart von etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren, wobei der freiwerdende Schwefelwasserstoff durch den starken Druck liquid wird. Hierauf gründet sich eine Methode der Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Darstellung. Man erhält den Wasserstoffschwefel durch Eingiessen einer Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in schwach erwärmte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird, und der Wasserstoffschwefel als eine gelbe ölige Schicht zu Boden sinkt.

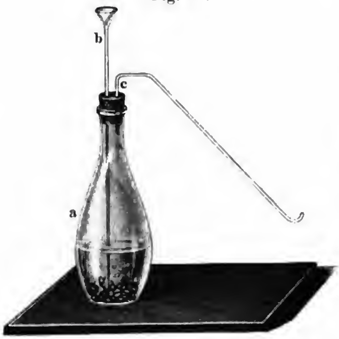
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen;

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in einem Apparate, wie ihn Fig. 83 zeigt, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf.

Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen und reine, namentlich salpetersäurefreie concentrirte Schwefelsäure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwickelung findet ohne Erwärmung statt, und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen.

Fig. 83.



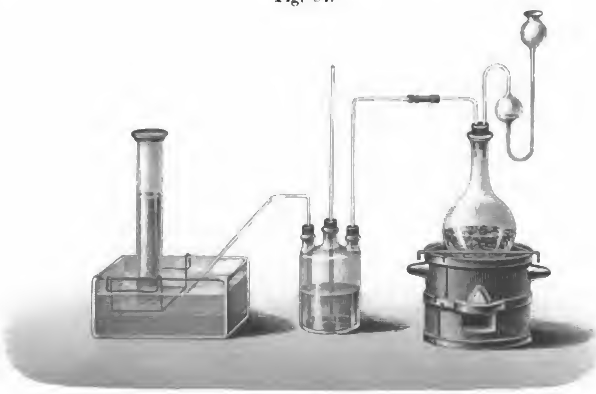
aus Schwefelantimon.

Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon und Salzsäure benutzt man den Apparat Fig. 84. Das fein gepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwickelung sogleich beginnt. Man erwärmt gelinde, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mit übergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

Das Schwefelwasserstoffwasser wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirtem Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 85, der keiner Erörterung bedarf.

Fig. 84.



In den Laboratorien wendet man zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs häufig Apparate an, die eine länger andauernde Entwickelung desselben gestatten. Fig. 86 veranschaulicht eine derartige Construction.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen. Der untere Theil begreift zwei durch einen engen Hals bei *a* mit einander in Verbindung ste-

Fig. 85.

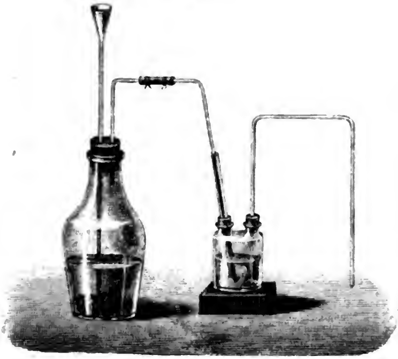
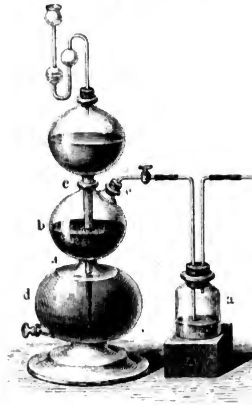


Fig. 86.



hende Glaskugeln *b* und *d*. Die untere Kugel dient zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure oder Salzsäure, die obere zur Aufnahme des Schwefeleisens. In den Tubulus *c* passt, luftdicht eingeschliffen, die herabsteigende Röhre einer dritten Kugel, während der Tubulus *e* mit einer Glasröhre verbunden ist, die einen Glashahn trägt. In die Tubulatur der obersten Kugel ist eine Sicherheitsröhre gepasst, die mit verdünnter Schwefelsäure abgeschlossen wird. Beim Gebrauche füllt man zuerst die Kugel *b* durch den Tubulus *e* mit Stücken von Schwefeleisen und giesst, nachdem *e* wieder geschlossen und der Glashahn zugedreht ist, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure durch die Tubulatur der oberen Kugel ein. Oeffnet man nun den Hahn, so dringt die Säure in das Schwefeleisen ein; man schliesst hierauf wieder den Hahn, wo dann das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas, da es nirgends entweichen kann, die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel zurückdrückt. Durch Oeffnen des Hahns kann man nun jedesmal einen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases austreten lassen. Die Sicherheitsröhre hat den Zweck, das Austreten des Schwefelwasserstoffgases in die Luft zu verhüten.

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experimente mit dem Gase.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Spahn. 3. Es tödtet Thiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man

hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut röthlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Missfärbung an, und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereiteten) Schwefelwasserstoffgase gefüllte, etwa 2 Pfund fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Kork, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine Explosion unter Lichterscheinung, der Kork wird in die Höhe geworfen, und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht grösser wie oben angegeben wählt und den Kork nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden lässt sich durch das in Fig. 87 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* auf gewöhnliche Weise Schwefelwasserstoffgas und leitet dasselbe

Fig. 87.



durch die mit einander mittelst Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd (Brechweinstein), *D* eine Lösung von arseniger Säure und *E* eine neutrale Lösung von Zinkoxyd, etwa Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother, in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleioxydlösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleioxydlösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 88) aus *A* entwickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelröhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der Bleioxydlösung enthält. So lange die Kugel der Kugelröhre nicht erwärmt wird, erleidet die Bleioxyd-

lösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab, und die Bleioxydlösung wird schwarz gefärbt.

Ein sehr instructives und für Anfänger überraschendes Experiment ist nachstehendes in Fig. 89 versinnlichtes, welches die Wechselzersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erläutert.

Man leitet in den Ballon *A* zuerst Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparate *C* in mässigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten lässt, sodann aus Quecksilber und Schwefelsäure in *B* entwickeltes

Fig. 88.



schwefligsaures Gas; die überschüssigen Gase leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugscanal. Sehr bald beginnt die Reaction, und in kurzer

Fig. 89.



Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Darstellung des Wasserstoffschwefels.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Theil Kalk und 1 Theil Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser; nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und giesst das Filtrat in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen Schnabel sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und lässt dasselbe abfliessen.

Darstellung von liquidem Schwefelwasserstoff aus Wasserstoffschwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man ersteren aus dem trichterförmigen Ende *a b* auf den Boden eines starken Glasrohres *b c* fliessen, welches in der Fig. 90 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab, und überlässt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengepresst und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *b c* (Fig. 91) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffsulfid überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Fig. 90.



Fig. 91.



Schwefel und Stickstoff.

Formel: NS_2 oder NS.

Schwefel und Stickstoff.

Diese Verbindung ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid, und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser erhalten werden kann.

Er bietet kein vorwiegendes Interesse dar.

Selen.

Symb. Se. Verbindungsgewicht = 39·7. Atomgewicht Se = 79·4. Molekulargewicht Se Se = 158·8. Specif. Gewicht (Wasser = 1): 4·28; Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes bei 124° C. Wasserstoff = 1) berechnet: 79·4. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) gefunden: 5·68, berechnet: 5·47.

Eigenschaften.

Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von dunkelbrauner Farbe und muschlig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Es ist geruchlos und geschmacklos, Nichtleiter der Elektricität und kann wie der Schwefel alle drei Aggregatzustände annehmen. Beim Erhitzen auf 100° C. verwandelt es sich in eine schwarze, allotropische Modification; bei 200° C,

schmilzt es, und bei ungefähr 700° C. verwandelt es sich in ein tiefgelbes Gas.

Allotropie des Selens.

Das Selen geht nicht plötzlich wie der Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande in den festen über, sondern es wird erst zähe und fadenziehend; es ist daher sehr schwierig, es durch Schmelzen und Erkaltenlassen krystallinisch zu erhalten. Wenn man aber amorphes Selen längere Zeit von 80° bis auf 200° C. erwärmt, so geht es unter starker Wärmeentwickelung in krystallinisch-körniges über. Das specifische Gewicht des amorphen Selens ist = 4·28, das des körnig-krystallinischen 4·80, auch besitzt das krystallinische eine dunkelgraue Farbe und einen viel höheren Schmelzpunkt.

Aus gewissen seiner Verbindungen durch Fällungsmittel niedergeschlagen, stellt es ein rothes Pulver, oder prächtige, scharlachrothe Flocken dar, welche getrocknet, sich zu einer dunkelbleigrauen Masse zusammenziehen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt und rasch abgekühlt geht es in dieselbe rothe Modification über, welche sich in Schwefelkohlenstoff löst und aus dieser Lösung in monoklinen Prismen krystallisirt, während die schwarze Modification in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Das Selen tritt sonach, wie der Schwefel, in verschiedenen allotropischen Modificationen auf.

Wie der Schwefel, so ist auch das Selen brennbar und brennt entzündet mit einer blauen Flamme unter Verbreitung eines für das Selen ganz charakteristischen Geruchs nach faulem Kohl oder Rettig. Die bei der Verbrennung entstehenden Producte sind Selenoxyd und selenige Säure, von denen ersteres den Geruch zu bedingen scheint.

Die Lösungsverhältnisse des Selens sind ganz ähnliche wie die des Schwefels, mit dem es überhaupt in seinem Verhalten und seinen Verbindungen die grösste Analogie darbietet.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Selen gehört zu den seltensten Körpern in der Natur; es findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei; mit Kupfer und Silber als **Eukairit** und **Berzelianit**; im **Crookesit** mit Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure erklärt.

Das Selen wird durch sehr umständliche Processe aus dem Selenschlamme gewisser Schwefelsäurefabriken: einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatze in den Bleikammern (Gripsholm in Schweden, Luckawitz und Kraslitz in Böhmen); aus Selenblei, und aus dem Flugstaube der Schornsteine gewisser Röstöfen auf Entsilberungswerken im Mansfeldischen gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Selen wurde 1817 von **Berzelius** entdeckt. Der Name ist von *σελήνη* (Mond) abgeleitet, und zwar weil es das Tellur begleitet und dieses seinen Namen von *tellus* (Erde) führt.

Oxysäuren des Selens.

Es sind nachstehende hierher gehörige Verbindungen gekannt:

$Se_2 O_4$ oder $Se \Theta_2$ Selenigsäureanhydrid,
$H_2 Se_2 O_6$ oder $H_2 Se \Theta_3$ Selenige Säure,
$H_2 Se_2 O_8$ oder $H_2 Se \Theta_4$ Selensäure.

Wie man sieht, ist das Selenigsäureanhydrid dem Schwefligsäureanhydrid, die selenige Säure der schwefligen Säure, die Selensäure der Schwefelsäure proportional zusammengesetzt.

Selenige Säure.

Selenigsäureanhydrid.

$Se_2 O_4$	$Se \Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 111·4. Molekulargewicht = 111·4. Proc. Zusammensetzung: Selen 71·3, Sauerstoff 28·7. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Eigenschaften. Dieses Anhydrid stellt weisse, glänzende, vierseitige Nadeln, oder eine dichte, durchscheinende, weisse Masse dar, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, unter einer Temperatur, welche der des Siedepunktes der Schwefelsäure gleich ist, verdampft und dann ein grünlich gefärbtes Gas von stechend-saurem Geruch darstellt. Aus der wässerigen Lösung wird durch Abdampfen die krystallisirte

Selenige Säure: $H_2 Se_2 O_6$ oder $H_2 Se \Theta_3$, das sogenannte Hydrat, gewonnen, von rein saurem Geschmack, deren Auflösungen durch mehrere reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige Säure, unter Fällung von rothem, pulverförmigem Selen zersetzt werden.

Darstellung. **Darstellung.** Man erhält das Anhydrid der selenigen Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei es in Krystallen sublimirt; das Hydrat durch Oxydation des Selens mittelst eines Gemenges von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Selen als selenige Säure auflöst, und nach dem Verdampfen als weisse Masse zurückbleibt.

Die selenige Säure ist eine zweibasische Säure und bildet mit Basen die selenigsauren Salze.

Selensäure.

$H_2Se_2O_8$ oder $2HO, Se_2O_6$ — Verbindungsgewichtsformel.
H_2SeO_4 — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht 145·4. Molekulargewicht = 145·4. Specif. Gewicht 2·5 bis 2·6. Proc. Zusammensetzung: Selen 62·3, Sauerstoff 37·7.

Die Selensäure stellt eine der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar. Die concentrirte Säure erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser gerade so wie Schwefelsäure und zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an. Eigenschaften.

Beim Erhitzen über 285° C. zerfällt sie in Sauerstoff und selenige Säure; auch durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem sich unter Entwickelung von Chlor selenige Säure bildet; nicht aber durch schweflige Säure. Die wässerige Selensäure löst mehrere Metalle, wie Kupfer und Gold, unter Bildung seleniger Säure auf, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren; auch Selensäure-Alaune, sowie gemischte selenschwefelsaure Alaune sind dargestellt. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren.

Darstellung. Man erhält die Selensäure durch Zersetzung des selensauren Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: Darstellung.

$$Cu_2Se_2O_8 + 2HS = 2CuS + H_2Se_2O_8$$

oder:

$$\text{Ɵu}SeΘ_4 + H_2S = \text{Ɵu}S + H_2SeΘ_4.$$

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Selensäurelösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt.

Das Anhydrid der Säure ist nicht bekannt.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Selens mit Wasserstoff bekannt: Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.

HSe — Verbindungsgewichtsformel.
H_2Se — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 40·7. Molekulargewicht = 81·4. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1): 40·7; specifisches Gewicht (atmosph. Luft = 1): 2·795. Procentische Zusammensetzung: Selen 97·6, Wasserstoff 2·4.

Der Selenwasserstoff besitzt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Sowie dieser ist er ein farb- Eigenschaften.

loses, höchst übelriechendes giftiges Gas, von dem Charakter einer Sulfosäure, in Wasser löslich und an der Luft unter Abscheidung von Selen sehr leicht zersetzbar. Noch bei — 15⁰ C. ist der Selenwasserstoff gasförmig. Mit den meisten Metalloxyden setzt er sich in niederfallende Selenmetalle und Wasser um.

Darstellung.

Darstellung. Er wird analog dem Schwefelwasserstoffe durch Zersetzung von Selenmetallen mittelst verdünnter Säuren erhalten. Besser wird er durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strome von getrocknetem und luftfreiem Wasserstoff dargestellt. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie in den übrigen Beziehungen, so ist auch in der Zusammensetzung dem Volumen nach, der Selenwasserstoff das Analogon des Schwefelwasserstoffs. Schmilzt man Zinn in einem gemessenen Volumen Selenwasserstoffgas, so wird ihm das Selen entzogen, und es verändert sich das Volumen des Gases nicht. Hieraus folgt nachstehende Betrachtung:

1 Volumen Selenwasserstoff wiegt . . .	40·7 Gewthle.
davon ab 1 Volumen Wasserstoff	1 „
bleibt als Rest . .	39·7 Gewthle.

dies ist aber $\frac{79{\cdot}4}{2}$, d. h. ½ Volumen Selendampf, so dass demnach 1 Volumen Selenwasserstoff aus der Condensation von ½ Vol. Selendampf und 1 Vol. Wasserstoff entsteht, oder, was dasselbe ist, 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Vol. Selendampf sich zu 2 Vol. Selenwasserstoff vereinigen; gewichtlich und räumlich ausgedrückt:

$$\begin{array}{c}\boxed{\begin{array}{c}H\\1\end{array}}\\\boxed{\begin{array}{c}H\\1\end{array}}\end{array} + \boxed{\begin{array}{c}Se\\79{\cdot}4\end{array}} \text{ geben } \boxed{\begin{array}{c}H_2Se\\81{\cdot}4\end{array}}$$

2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Von sonstigen Verbindungen des Selens erwähnen wir das **Stickstoffselen**, ein orangegelbes, bei 200⁰ C. und bei Druck oder Schlag explodirendes Pulver, dessen Zusammensetzung nach der Formel Se_2N oder SeN noch zweifelhaft ist, und **Selensulfür** SeS oder SeS, kleine orangegelbe Krystallflitter, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von seleniger Säure erhalten.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der selenigen Säure.

Die Darstellung der selenigen Säure im Kleinen gelingt noch am Besten in nachstehender Weise: in eine geräumige Kugelröhre, welche mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasbehälter in Verbindung steht, bringt man etwas Selen, leitet durch eine eingeschaltete Trockenröhre sorgfältig getrocknetes Sauerstoffgas darüber und erhitzt das Selen in der Kugelröhre. Das Selen entzündet sich alsbald, verbrennt mit blaugrüner Flamme und das Selenigsäureanhydrid verdichtet sich zum grössten Theile in der Kugelröhre in weissen Krystallnadeln.

Tellur.

Symb. Te. Verbindungsgewicht = 64. Atomgewicht Te = 128.
Specif. Gewicht 6·183 (Wasser = 1).

Eigenschaften. Das Tellur ist im Aeusseren den Metallen sehr ähnlich und wurde auch in der That früher von einigen Chemikern den Metallen beigezählt; es schliesst sich jedoch durch sein chemisches Verhalten enge an den Schwefel und das Selen an, mit denen es eine natürliche Gruppe bildet.

Das Tellur ist in Schwefelsäure ohne chemische Veränderung auflöslich. Es zeigt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Es ist Halbleiter der Elektricität, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In noch höheren Hitzgraden verflüchtigt es sich, kann daher sublimirt werden. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, wenn es selenfrei ist, ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure. In Schwefelsäure ist es, ohne Oxydation, unverändert löslich und wird daraus durch Wasser wieder in metallischer Form niedergeschlagen: eine Eigenschaft, durch die es sich, bei aller sonstigen Aehnlichkeit mit den Metallen, von diesen wesentlich unterscheidet. Kein eigentliches Metall ist nämlich als solches auflöslich.

Von Salpetersäure wird das Tellur unter Oxydation aufgelöst.

Vorkommen. **Vorkommen.** Das Tellur gehört zu den seltensten Körpern und findet sich namentlich ausserordentlich selten gediegen, meist in Verbindung mit anderen Metallen, wie Gold, Silber, Blei, Wismuth, in verschiedenen Mineralien. Das meiste Tellur wurde bisher aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen, doch hat man es neuerlich auch in Nord- und Südamerika (Bolivia), bei Schemnitz in Ungarn und auf Silbergruben im Altai gefunden.

Darstellung. **Darstellung.** Es wird aus den tellurhaltigen Erzen durch sehr umständliche und, je nach der Natur der Erze, verschiedene Methoden dargestellt.

Geschichtliches. **Geschichtliches.** Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt. Seine Eigenschaften wurden erst 1798 von Klaproth näher studirt.

Verbindungen des Tellurs.

Die Verbindungen des Tellurs sind, so weit man sie kennt, denen des Selens vollkommen analog.

Tellurigsäureanhydrid. **Tellurigsäureanhydrid,** Te_2O_4 oder TeO_2, bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft als ein farbloses, krystallinisches, in

Tellurige Säure.

Wasser unlösliches, leicht schmelzbares Sublimat. Die tellurige Säure, $H_2Te_2O_6$ oder H_2TeO_3, ist eine weisse wollige Masse, deren wässerige Lösung sich schon bei 40° C. zersetzt, indem sich das Anhydrid ausscheidet. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wird durch schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefeltellur. Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen zu den tellurigsauren Salzen.

Tellursäure.

Tellursäure, $H_2Te_2O_8$ oder H_2TeO_4, ist krystallisirbar, von metallischem Geschmack, schwach saurer Reaction und löslich in Wasser. Beim Erhitzen geht sie in das Anhydrid, Te_2O_6 oder TeO_3, ein gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver über. Die Tellursäure liefert mit Basen die tellursauren Salze. Bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali, Chlorgas einleitet.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur unter ähnlichen Bedingungen wie Schwefel und Selen zu dem

Tellurwasserstoff.

Tellurwasserstoff, HTe, oder H_2Te, einem dem Schwefel- und Selenwasserstoff sehr ähnlichen, farblosen, stinkenden, giftigen, in Wasser löslichen Gase, welches Lackmus röthet, mit bläulicher Flamme brennbar ist und sich in der wässerigen Lösung allmählich zersetzt. Man erhält es durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurkalium: ($KTe + HCl = KCl + HTe$ oder $K_2Te + 2HCl = 2KCl + H_2Te$).

Mit den Metallen vereinigt es sich zu Tellurmetallen, deren Charakter dem der Schwefel- und Selenmetalle vielfach analog ist. Seine Verbindungen mit Wismuth, Blei, Silber und Gold bilden interessante Mineralien.

Chlor.

Symb. Cl. Verbindungsgewicht = 35·5. Atomgewicht Cl = 35·5. Molekulargewicht ClCl = 71. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 35·5. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1): 2·458 berechnet, 2·41 gefunden. Tropfbarflüssig: 1·38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 35·5 Krith = 35·5 × 0·0896 = 3·1808 Grm.

Eigenschaften.

Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos; sondern besitzt eine grünlich gelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in sehr kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Entzündung, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutspeien, und wirkt als ein sehr heftiges Gift. Das Chlor ist ein coërcibles

Gas; wird es nämlich bis zu — 40° C. abgekühlt, oder bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 4 Atmosphären ausgesetzt, so wird es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1·38 specif. Gewicht verdichtet, welche mit Wasser nicht mischbar ist, bei höherer Temperatur oder bei Aufhebung des Druckes wieder gasförmig wird, und bis jetzt auch bei einer Kälte von — 110° C. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Liquides Chlor.

Das Chlorgas ist 35·5 mal schwerer als Wasserstoffgas und nahezu $2^1/_2$ mal schwerer, als atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen aufgefangen werden, bis auf deren Boden man die Leitungsröhren führt. In Wasser ist es in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 11° C. nimmt 1 Volumen Wasser nahezu 3 Volumina Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser, *Aqua chlorata*, und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur des letzteren ab. Wird Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter + 8° C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenanntes Hydrat desselben: Chlorhydrat, welches nach der Formel $Cl + 10$ aq. oder $Cl + 5 H_2\Theta$ zusammengesetzt zu sein scheint und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Wird diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf etwa 35° C. erwärmt, so zersetzt sie sich ebenfalls, und das gasförmige Chlor wird durch seinen eigenen Druck liquid. Chlorwasser. Chlorhydrat.

Sowohl im gasförmigen Zustande, wie in wässeriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor eine höchst merkwürdige Wirkung auf die meisten organischen Substanzen aus, indem es dieselben zersetzt. Es ist nämlich ausgezeichnet durch eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dieser aber ist ein Bestandtheil aller organischen Substanzen. Kommt nun Chlor mit solchen organischen Substanzen in Berührung, so entzieht es selben Wasserstoff, mit dem es sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und bewirkt dadurch eine Zusammensetzungsänderung dieser Substanzen. Dies ist der Grund der sehr energischen bleichenden Wirkung, welche es auf organische Farbstoffe ausübt, und wahrscheinlich auch die Ursache der zerstörenden Wirkungen des Chlors auf Riech- und Ansteckungsstoffe. Das Chlor wirkt bleichend und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

Eine Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es ferner, dass sich Chlorwasser allmählich am Lichte zersetzt. Unter der begünstigenden Einwirkung des Lichtes nämlich verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoffe des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure, der Sauerstoff wird frei, und zwar als ein mit sehr stark oxydirenden Wirkungen begabter Sauerstoff ($Cl + HO = HCl + O$ oder $2 Cl + H_2\Theta = 2 HCl + \Theta$). Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung, und es wird dadurch, Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

indem es Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors unter Umständen auf einem combinirten Processe der Wasserstoffentziehung und der Oxydation beruhe.

Die praktischen Regeln, welche sich aus diesen Thatsachen ergeben, sind: dass Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt werden muss und dass man, bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf, sich des Chlors zur Oxydation sehr vieler Stoffe, namentlich gewisser Metalle, mit Vortheil bedienen kann. Auch schweflige Säure wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt:

$$S_2O_4 + 2Cl + 4HO = H_2S_2O_8 + 2HCl$$

oder:

$$S\Theta_2 + 2Cl + 2H_2\Theta = H_2S\Theta_4 + 2HCl.$$

Das Chlor vereinigt sich mit den meisten Elementen direct und bei gewöhnlicher Temperatur, mit vielen unter Feuererscheinung.

Das Chlorgas ist nicht brennbar; taucht man aber gewisse brennende Körper, z. B. ein brennendes Wachskerzchen, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennen sie darin fort. Beobachtet man jedoch den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dass dasselbe im Momente des Eintauchens verlischt; allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, ja es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Mit Ausnahme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs, verbindet es sich mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen direct, und häufig sogar unter Feuererscheinung.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion,

Mit Wasserstoff vereinigt es sich sofort im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein vertheilte Metalle, wie unächtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoffe ist so gross, dass es selben auch aus organischen und anorganischen Verbindungen frei macht, um sich mit ihm zu vereinigen; hierauf beruht die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte, die kräftig oxydirende Wirkung des Chlors und, zum Theil wenigstens, auch die bleichende sowie Ansteckungs- und Riechstoffe zerstörende Eigenschaft desselben. Phosphor, Bor, Silicium entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso viele Metalle und ähnliche Stoffe, wie Wismuth, Arsen, Antimon, unächtes Blattgold (eine Legirung von Kupfer und Zink), ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgas unter Funkensprühen ähnlich wie im Sauerstoffgase verbrennen. Es vereinigt sich sonach das Chlor mit vielen Elementen unter Feuererscheinung. Auch

mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle.

Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht. Nomenclatur der Chlorverbindungen.

Vorkommen. Chlor findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, dagegen in grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit gewissen Metallen, namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz). Vorkommen.

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich entweder der Chlorwasserstoffsäure, oder des Chlornatriums. Darstellung.

Aus Chlorwasserstoff erhält man Chlor durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd, wobei der durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückte Vorgang stattfindet:

$$MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl,$$

oder:

$$Mn\Theta_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2\Theta + Cl_2.$$

Aus Kochsalz erhält man Chlor durch Behandlung desselben mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls in der Wärme:

$$2NaCl + 2MnO_2 + 2(H_2S_2O_8) = Na_2S_2O_8 + Mn_2S_2O_8 + 4HO + 2Cl,$$

oder:

$$2NaCl + Mn\Theta_2 + 2(H_2S\Theta_4) = Na_2S\Theta_4 + MnS\Theta_4 + 2H_2\Theta + 2Cl.$$

Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natrium und schwefelsaures Mangan gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als Gas in Freiheit gesetzt, und der Wasserstoff der Schwefelsäure als Wasser abgeschieden wird.

Soll das Chlor als Gas über Sperrflüssigkeiten aufgefangen werden, so fängt man es über warmem Wasser auf, da es in kaltem in beträchtlicher Menge löslich ist und von Quecksilber absorbirt wird. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens + 11° C. unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Eine in neuerer Zeit für die Gewinnung des Chlors in grösserem Maassstabe bestimmte Methode der Chlorbereitung beruht darauf, dass Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff (atmosphärische Luft) sich bei Gegenwart gewisser Metallsalze, vorzugsweise Kupfervitriol, schon in verhältnissmässig niederer Temperatur (bei 200° bis 400°) in Wasser und Chlor umsetzen. Der Kupfervitriol ist nach Beendigung der Reaction unverändert, und die geringste Menge dieses Salzes vermag eine grosse Menge von Salzsäure in Chlor und Wasser umzusetzen (Contactwirkung).

Anwendungen des Chlors.

Anwendungen des Chlors. Wegen seiner kräftig bleichenden Wirkungen findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung in dem **neueren Bleichverfahren**, zum Bleichen gefärbter organischer Gewebe, sowie zur **Desinfection**, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen und Contagien. Das Chlorwasser findet auch arzneiliche Anwendung. Das Chlor dient ferner in vielen Fällen bei chemischen Processen als kräftiges Oxydationsmittel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von **Scheele** entdeckt. Nach der damaligen herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte **dephlogistisirte Salzsäure**, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung: für **oxygenirte Salzsäure**, gehalten, und erst 1809 wurde durch **Thénard**, **Gay-Lussac** und **H. Davy** die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von **Davy** rührt auch der Name des Chlors, abgeleitet von *χλωρός*, **gelblichgrün**, her.

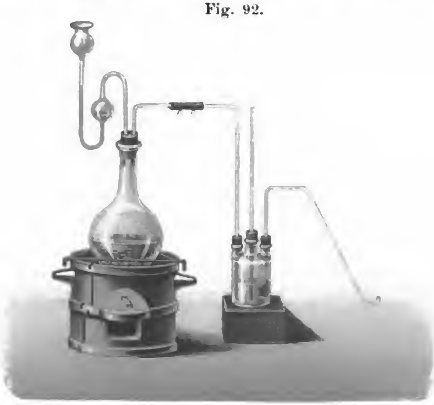
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorgases.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 92 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein und erwärmt das Gemisch mittelst einer Lampe, oder durch einige glühende Kohlen. Das Gas, welches immer geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure mit sich führt, gelangt in die Waschflasche, in der sich etwas Wasser befindet, durch welches diese Säure vollständig zurückgehalten wird. Aus dieser wird das Gas in das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet. Dasselbe muss warm sein, und um sich, da

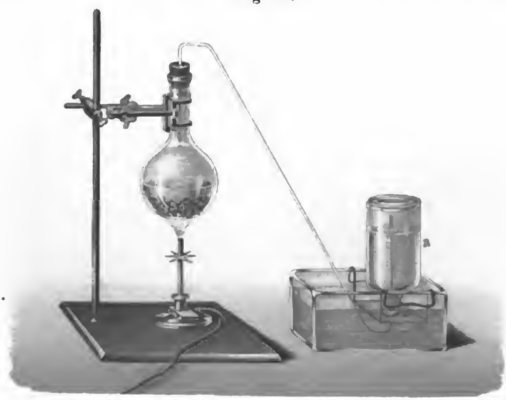
Fig. 92.



das Chlorgas auch von warmem Wasser etwas absorbirt wird, vor den schädlichen Wirkungen des abdunstenden Chlors möglichst zu schützen, lässt man

die Gasleitungsröhre bis hoch in die Flasche oder die Glasglocke hinaufragen und beschleunigt die Gasentwickelung so sehr wie möglich. Das entwickelte Gas braucht so nicht in Blasen durch das Wasser emporzusteigen, und ist daher der auflösenden Wirkung desselben weniger ausgesetzt. Die Gasleitungsröhre hat dann die in Fig. 93 abgebildete Stellung und wird an die Retorte erst

Fig. 93.



dann befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende, und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete, und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl auf diese Weise behandelten Badeschwamm vor Mund und Nase binden. Als Sperrflüssigkeit kann man sich endlich statt des warmen Wassers einer gesättigten Kochsalzauflösung bedienen, welche viel weniger Chlor absorbirt als reines Wasser.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 92 oder 93. In diesem Falle giebt man in den Kolben ein **inniges** Gemenge von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. Kochsalz und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die beiden ersten Substanzen fein gepulvert und, wie bereits bemerkt, innig gemengt. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so verschliesst man die damit gefüllten Flaschen sogleich mit gut schliessenden geölten Stopfen und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 8, Seite 82, zeigt.

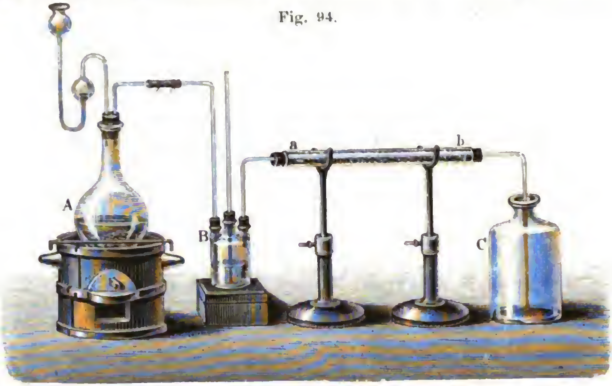
Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 94 (a. f. S.) an.

Das auf eine der beiden, soeben beschriebenen Weisen entwickelte, und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *ab*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstückchen angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt nun, durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre, bis nahezu auf den Böden einer vorher

sorgfältig ausgetrockneten, leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an und verdrängt allmählich

Fig. 94.



die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flasche, welche natürlich von weissem Glase sein muss, erkennt man, ob sie mit Chlorgas gefüllt ist. Ist letzteres der Fall, so zieht man das Gasleitungsrohr langsam aus der Flasche heraus, und verschliesst sie mit einem gut eingeriebenen und geölten Glasstöpsel. Hat man mehrere Flaschen auf diese Weise mit Chlorgas zu füllen, so lässt man letzteres aus einer in die andere treten, wie dies durch Fig. 95 ohne weitere Beschreibung versinnlicht wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht belästigt zu werden und dasselbe auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man dasselbe in das Gefäss *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlensaurem Kalium und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem Kalk enthält, von welchem das Gas vollkommen absorbirt wird, während chlorsaures Kalium gebildet wird, ein Salz, welches ein sehr nutzbares Präparat darstellt.

Fig. 95.

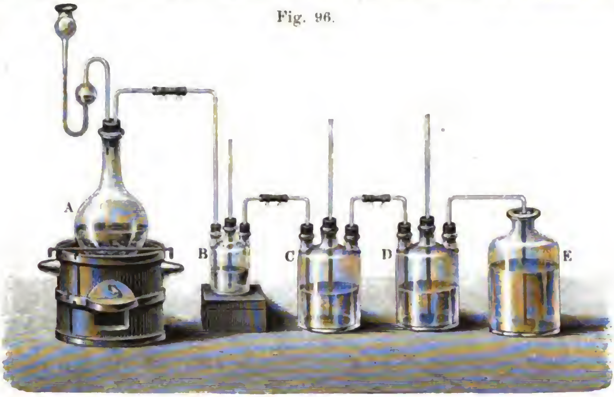


Zur Bereitung des **Chlorwassers** kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 96, die zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser von wenigstens $+ 11^0$ C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen **Woulf'scher** Apparat.

Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 97, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufliessen droht, unterbricht

man die Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 96.



Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 97, mit Eis umgiebt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, oder giesst man die ganze Flüssigkeit sammt den Krystallen auf einen Trichter, wo dann die Krystalle auf dem Filter zurückbleiben, presst sie rasch zwischen erkältetem Fliesspapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *a b c*, Fig. 98, welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus liquides Chlor erhalten. Zu die-

Darstellung des liquiden Chlors aus Chlorhydrat.

Fig. 97.

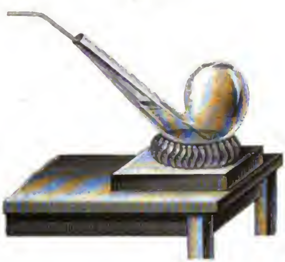
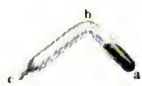


Fig. 98.



sem Behufe bringt man den Schenkel *a b* in Eis oder Schnee und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Theil *a b*, indem man ihn in Wasser von 35° C. taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destillirt über und verdichtet sich in *bc*.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden.

Experimente mit Chlorgas.

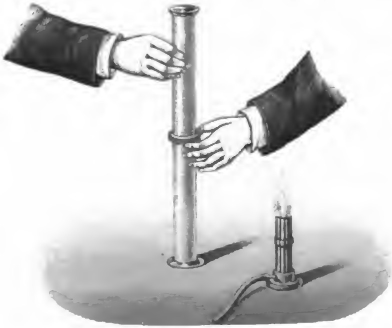
1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Russabscheidung). 2. Rosen in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Thier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Eine dazu sehr geeignete Vorrichtung, die namentlich der Unannehmlichkeit enthebt, die dabei auftretenden schädlichen Dämpfe einzuathmen, versinnlicht Fig. 99. Die mit Chlorgas gefüllte Flasche ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dass das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt in Folge des Erglühens der Antimontheilchen und bei ihrer Verbrennung, ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Flüssigkeit: das gebildete Chlorür. Bei diesem Versuche ist dahin zu sehen, dass der Kork auf die Flasche nicht luftdicht aufgesetzt ist. Schliesst er luftdicht, so kann die Flasche durch die rasch sich ausdehnenden Dämpfe mit Gewalt zersprengt werden. 5. Mit unächtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man stellt diese Versuche folgendermaassen an: man befestigt etwas zusammengewickeltes, unächtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine, wenigstens 3 bis 4 Pfund fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken und auf die in Fig. 94 oder 95 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkensprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgase. 6. Chlor vermag den Wasserstoffverbindungen Wasserstoff zu entziehen: ein in Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine grosse Masse Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure geröthet. Zu diesem schönen Versuche ist zu bemerken, dass er nur dann sicher gelingt, wenn das Terpentinöl ächt, nicht ozonhaltig und verharzt ist. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich im directen Sonnenlichte unter Explosion. Man füllt Flaschen aus weissem Glase (in grünen Flaschen gelingt der Versuch nicht), zu gleichen Raumtheilen mit Chlorgas und Wasserstoffgas in einem dunkeln Zimmer, oder bei Kerzenschein, und umgiebt nach der Füllung die Flasche sogleich mit einem undurchsichtigen Futterale. Steht die Sonne hoch und klar am Himmel und man wirft die

Fig. 99.



Flasche direct aus der Umhüllung hoch in die Luft, so findet die Explosion unmittelbar unter Zertrümmerung der Flasche statt. Der Versuch gelingt übri-

Fig. 100.



gens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgendes Experiment anstellen:

Fig. 101.

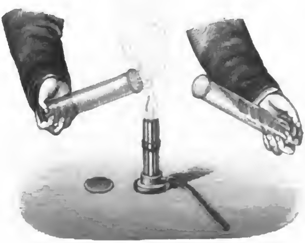
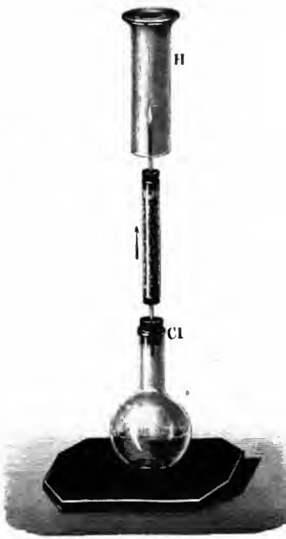


Fig. 103.



8. Man lässt die beiden, in zwei gleich grossen Glascylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dass man die Gefässe, mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt, zieht alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern weg, Fig. 100, und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme. Mit einem eigenthümlichen Geräusche schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Fig. 101 (A. W. Hofmann).

Dass Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoff brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Fig. 102 und Fig. 103 (a. v. S.) versinnlichten Versuche.

Fig. 102.



Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulich weisser Flamme fort. Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert. Die Versuche zeigen eigentlich nur, dass die Vereinigung der Gase ausschliesslich nur an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors.

Wir wollen die chemischen Verbindungen des Chlors, entgegen der von uns bisher befolgten Ordnung, nicht mit den Verbindungen dieses Elementes mit Sauerstoff, sondern mit der einzigen Verbindung des Chlors mit demjenigen nichtmetallischen Elemente beginnen, zu welchem es bei weitem die stärkste Verwandtschaft zeigt: nämlich mit dem Wasserstoff.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

HCl	HCl
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 36·5. Molekulargewicht = 36·5. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 18·25. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1): 1·264 berechnet, 1·274 gefunden. Procentische Zusammensetzung: Chlor 97·25, Wasserstoff 2·75.

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, von stechendem Geruch, welches unathembar ist, auf die Respirationsorgane sehr nachtheilig einwirkt und Jucken und Entzündung auf der Haut verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Liquider Chlorwasserstoff.

Es gehört zu den coërcibeln Gasen, doch bedarf es eines Druckes von 30 bis 40 Atmosphären, um dasselbe zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit zu verdichten. Es ist durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760 Mm. Barometerstand nicht weniger als 405·2 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, und die Absorption erfolgt mit so grosser Schnelligkeit, dass in einen, mit diesem Gase gefüllten Cylinder, den man mit seiner Mündung unter Wasser bringt, letzteres gerade so wie in einen luftleeren Raum stürzt.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser stellt die sogenannte **Salzsäure** dar, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Die grosse Löslichkeit des Gases in Wasser ist auch der Grund seines Rauchens an der Luft. Indem nämlich das Gas in der Luft auf Wasserdampf trifft, verbindet es sich mit diesem, zu sogenanntem Bläschendampf. Der Grund des Rauchens ist daher hier derselbe, wie bei der rauchenden Schwefel- und Salpetersäure. In vorher getrockneter Luft bildet Chlorwasserstoffgas keine Nebel.

Das Chlorwasserstoffgas wird durch gewisse Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Chlormetall zersetzt.

Von gewissen Metalloxyden wird es in der Weise zersetzt, dass der Sauerstoff der Metalloxyde mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs Wasser bildet, während das Chlor des letzteren sich mit dem Metalle zu einem Chlormetall vereinigt. Es verhält sich demnach wie eine wahre Säure. Der Vorgang ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen:

$$MO + HCl = MCl + HO,$$

$$\text{oder: } M_2\Theta + 2\,HCl = 2\,MCl + H_2\Theta.$$

Eigenschaften der wässerigen Salzsäure.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure (der Name Salzsäure rührt von ihrer Bereitung aus „Salz“ her). Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser führt den Namen **Salzsäure** oder **Chlor-**

wasserstoffsäure, *Acidum muriaticum*. Dieselbe stellt im reinen Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche ätzend wirkt. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser zeigt ein specifisches Gewicht von 1·21. Wird dieselbe erwärmt, so entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, wobei der Siedepunkt beständig steigt, bis er 110° C. erreicht hat. Dann bleibt er constant, und es destillirt eine Säure über, welche ein specifisches Gewicht von 1·10 zeigt und nun bei Normalluftdruck noch 20·2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Die Zusammensetzung der Säure ist aber für jeden anderen Druck eine andere. Eine Säure von 1·10 specif. Gewicht raucht nicht an der Luft, und es ist sonach das Rauchen eine, nur der gesättigten Auflösung zukommende Eigenschaft. Die wässerige Salzsäure, eines der in der Chemie am häufigsten angewandten Reagentien, besitzt alle jene Eigenschaften, die man als für die sogenannten Säuren charakteristische ansieht. Sie schmeckt stark sauer, wirkt ätzend und röthet Lackmus energisch, sie neutralisirt ferner die stärksten Basen vollständig. Die Neutralisation erfolgt durch die Vertretung ihres Wasserstoffs durch Metalle oder metallähnliche Körper, wobei ersterer entweder als solcher entweicht, oder, bei der Neutralisation durch Metalloxyde, als Wasser abgeschieden wird; der Vorgang ist daher mit demjenigen, der bei der Bildung der Salze der uns bereits bekannten Säuren stattfindet, vollkommen übereinstimmend, mit dem einzigen Unterschiede, dass in der Salzsäure der Wasserstoff mit einem sogenannten Elemente verbunden ist, während er in der Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. mit, als zusammengesetzt erkannten Körpern, vereinigt erscheint.

Neutralisation der Basen durch Salzsäure. Sie erfolgt durch wechselseitige Zersetzung.

Gegen Metalloxyde verhält sich die wässerige Salzsäure gerade so wie das Chlorwasserstoffgas; es wird Chlormetall und Wasser gebildet. Dasselbe gilt von dem Verhalten der Säure zu Metallen. Mit den Metallen setzt sich die Chlorwasserstoffsäure in Chlormetall und Wasserstoffgas um ($M + HCl = MCl + H$). Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung löslich, wenn das gebildete Chlormetall in Wasser löslich ist.

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Die Salzsäure löst aber nicht bloss Metalle und Metalloxyde, sondern auch viele salzartige Verbindungen als solche auf, und ist eines der allgemeinsten Lösungsmittel. Organische Stoffe werden von ihr in ähnlicher Weise geschwärzt, wie von Schwefelsäure und hiervon, von hineingefallenem Staube, rührt wenigstens zum Theil die gelbe Farbe der käuflichen sogenannten rohen Salzsäure her. Letztere enthält übrigens zuweilen auch Eisen und Selen, welch letzteres sich beim Stehen in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Mit Superoxyden, wie z. B. mit Mangansuperoxyd, entwickelt sie Chlor, wie bei der Darstellung des Chlors (S. 210) umständlich erörtert ist.

Verunreinigungen der käuflichen Salzsäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürflinge der Vulcane; flüssige, wässerige Chlorwasserstoff-

säure kommt, natürlich in nur sehr geringer Menge und in sehr verdünntem Zustande, im Magensafte vor und spielt hier eine sehr wichtige Rolle bei der Verdauung. Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Darstellung. Chlorwasserstoffsäure bildet sich, wie beim Chlor bereits erwähnt wurde: durch directe Vereinigung der beiden Elemente, im Sonnenlichte mit, im zerstreuten Tageslichte ohne Explosion; durch Verbrennung des Wasserstoffs im Chlorgase; durch Zersetzung organischer und anorganischer Wasserstoffverbindungen z. B. des Wassers, des Terpentinöls durch Chlor. Die gewöhnliche Methode, um Chlorwasserstoffgas in grösserer Menge darzustellen, besteht darin, dass man Chlornatrium, unser gewöhnliches Kochsalz, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Die Gasentwickelung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, kann aber durch gelindes Erwärmen befördert werden. Das Gas muss, wenn man es als solches erhalten will, über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung der wässerigen Salzsäure leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser ein. Die wässerige Salzsäure wird übrigens im Grossen fabrikmässig, und zwar als Nebenproduct bei der Sodafabrikation etc. gewonnen, und in grossen Mengen zu sehr geringen Preisen in den Handel gebracht. Auch durch Destillation der rohen käuflichen, kann man eine reinere Salzsäure gewinnen. Darstellung und Bildungsweise.

Der Vorgang bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure wird durch folgende Formelgleichungen ausgedrückt:

$$2\,NaCl + H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + 2\,HCl,$$

oder:

$$2\,NaCl + H_2S\Theta_4 = Na_2S\Theta_4 + 2\,HCl.$$

Der Vorgang besteht demnach einfach in einem Platzwechsel zwischen den zwei Verbindungs- oder Atomgewichten Natrium des Chlornatriums und den zwei Verbindungs- oder Atomgewichten Wasserstoff der Schwefelsäure, in Folge dessen auf der einen Seite Chlorwasserstoff, auf der anderen schwefelsaures Natrium gebildet wird.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mischt und das Gemenge dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so geht die Vereinigung zu Chlorwasserstoffgas ohne Explosion vor sich, und das Volumen des Chlorwasserstoffgases zeigt sich genau so gross, wie dasjenige, welches die Gase vor ihrer Vereinigung zeigten. Es findet sonach bei der Vereinigung keine Condensation oder Verdichtung statt. Wenn man ferner Kalium in einem gemessenen Volumen Chlorwasserstoffgas erwärmt, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium, und das Volumen des rückständigen Wasserstoffgases beträgt genau die Hälfte des vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffgases. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff sich ohne Condensation zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigen, oder dass mit anderen Worten, das Volumen der Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der Bestandtheile. Sonach besteht 1 Vol. Chlorwasserstoff = 18·25 Gewthlen. Volumenverhältnisse.

aus:	½ Vol.	Chlorgas	17·75	Gewthle.
„	½ „	Wasserstoffgas . .	0·50	„
	1 Vol.	Chlorwasserstoff . .	18·25	Gewthle.

Es vereinigen sich demnach zu 2 Vol. Salzsäure je 1 Vol. Chlorgas und je 1 Vol. Wasserstoffgas; da aber 1 Vol. Chlor 35·5 und 1 Vol. Wasserstoff 1 wiegt, so fallen hier Verbindungsgewicht und specif. Gewicht völlig zusammen, und es drückt nun die Formel HCl nicht nur die gewichtliche Zusammensetzung, sondern auch die räumliche aus. 1 Vol. H = 1 und 1 Vol. Cl = 35·5 Gewthle. vereinigen sich zu 2 Vol. = 36·5 Gewthln. Chlorwasserstoffgas; das Gewicht eines Volumens, d. h. das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases muss daher $\frac{36{\cdot}5}{2} = 18{\cdot}25$ sein, wie es der Versuch auch mit annähernder Genauigkeit ergiebt. Die volumetrische und gewichtliche Zusammensetzung der Salzsäure gestaltet sich demnach graphisch sehr einfach:

H 1	+	Cl 35,5	geben	HCl 36,5
1 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

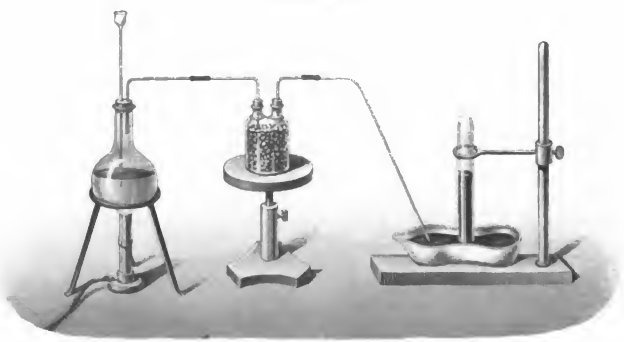
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases im Kleinen benutzt man sehr zweckmässig die starke, rauchende, wässerige Salzsäure des Handels, welche beim Kochen reichlich Chlorwasserstoffgas entwickelt. Es dient dazu der in Fig. 104 abgebildete Apparat.

In dem mit einer Trichterröhre (durch welche die Säure eingegossen wird) versehenen Kolben befindet sich die starke Salzsäure; das sich beim Kochen daraus entwickelnde Chlorwasserstoffgas gelangt in eine Flasche, welche mit von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist,

Fig. 104.



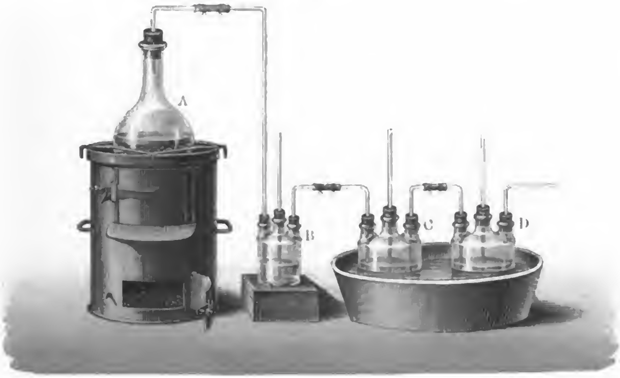
giebt hier seine sämmtliche Feuchtigkeit ab und gelangt von da aus völlig trocken in die pneumatische Wanne, wo es über Quecksilber aufgefangen wird.

Benutzt man zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases Kochsalz und Schwefelsäure, so ist es, um eine regelmässige Gasentwickelung zu bewirken, sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden. Soll das Gas vollkommen rein sein, so muss man die ersten Parthien desselben, die atmosphärische Luft aus dem Apparate enthalten, von Wasser absorbiren lassen und erst dann die definitive Aufsammlung vornehmen. Ob das Gas rein ist, erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit eine Proberöhre mit Gas füllt und sie hierauf umgekehrt in Wasser senkt. So lange das Gas nicht vollständig von Wasser absorbirt wird, enthält es noch atmosphärische Luft. Wenn man endlich bei dieser, oder einer anderen Gasentwickelung, bei der das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss, ein Sicherheitsrohr in dem Entwickelungsgefässe anbringt, durch welches gleichzeitig die Säure eingegossen wird, so muss der aufsteigende Theil desselben (Fig. 104) viel länger sein als gewöhnlich, da sonst, wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne, die eingegossene Säure aus dem Sicherheitsrohre wieder hinausgeschleudert wird.

Darstellung der wässerigen Salzsäure.

Die wässerige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt und durch Destillation gereinigt. Will man sie übrigens in der Vorlesung darstellen, so dient dazu der Apparat Fig. 105.

Fig. 105.



Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptionsflasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück. Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllten, eigentlichen Absorptionsflaschen nur wenig einzutauchen. Letztere werden, da sie sich stark erhitzen, zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Alle Stopfenverbindungen müssen gut lutirt oder verkittet werden. Um eine möglichst concentrirte Säure zu gewinnen, schlägt man, auf je einen Gewichtstheil angewandten Kochsalzes,

einen Gewichtstheil destillirtes Wasser vor. Den einfachsten Entwickelungsapparat versinnlicht Fig. 106, der ohne weiteres verständlich ist.

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

Fig. 106.



Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

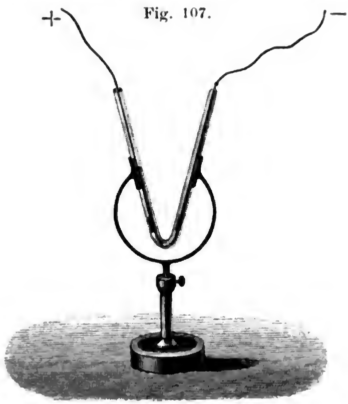
1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper verlöschen darin. 3. Es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur. 4. Es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgase, hebt ihn mittelst eines, mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen sammt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder wie in einen leeren Raum, und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant lässt sich dieser Versuch auch mittelst des, bei der Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Fig. 65 abgebildeten Apparats ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, dass man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine, bis auf den Boden reichende Löthungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, dass die ganze Flasche gefüllt ist. Im Uebrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläutern, wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein, mit Salzsäure zum Theil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparate ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Fig. 69). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas. Trefflich eignet sich zu dieser Demonstration der von A. W. Hofmann beschriebene Apparat Fig. 107. Der eine Schenkel der V-förmig gebogenen, mit einem Stative verbundenen Glasröhre ist offen, der andere geschlossen, und mit einem in das Glas eingeschmolzenen Platindrahte versehen, dessen unteres Ende in der Nähe des Bugs

eine Platinplatte trägt. In diese Röhre giesst man durch Indigolösung blau gefärbte Salzsäure (von 1·1 specif. Gewicht), so dass der geschlossene Schenkel seiner ganzen Länge nach, der offene zur Hälfte gefüllt ist. Nun verbindet man den, aus dem geschlossenen Ende hervorragenden Platindraht mit dem negativen Pole der, aus 2 bis 4 Grove'schen, oder Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie, während man den positiven, ebenfalls in eine Platinplatte endigenden Pol in den offenen Schenkel taucht. Am negativen Pole entwickelt sich alsbald reichlich Wasserstoffgas, welches die blaue Färbung der Flüssigkeit unverändert lässt, während am positiven Pole nur wenige Gasbläschen aufsteigen, hier aber die blaue Flüssigkeit durch die bleichende Wirkung des, auch durch den Geruch wahrnehmbaren Chlors, rasch entfärbt wird. Sobald sich in dem geschlossenen Schenkel eine hinreichende Menge von Wasserstoffgas angesammelt hat (8 bis 10 Minuten sind in der Regel hinreichend), unterbricht man den Strom und lässt das Gas in den offenen, nunmehr ganz mit Wasser aufgefüllten und mit dem Daumen geschlossenen Schenkel übertreten. Einem brennenden Körper genähert, verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Man wiederholt hierauf den Versuch in umgekehrter Weise; es wird

Fig. 107.



der positive Pol mit dem geschlossenen Schenkel in Verbindung gesetzt, während der negative in den offenen taucht. Sogleich beobachtet man eine reichliche Wasserstoffgasentwickelung aus der offenen Mündung, während sich die Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel alsbald entfärbt. Allmählich wird die Gasentwickelung reichlicher, und es füllt sich der geschlossene Schenkel mit grünlichgelbem Chlorgase. Der Strom wird nun unterbrochen, und das Gas in den offenen Schenkel übergefüllt. Bei Annäherung eines Lichtes erweist es sich als unentzündlich und giebt sich als Chlorgas auch durch den Geruch zu erkennen.

Ein Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure, um die Thatsache zu versinnlichen, dass dabei gleiche Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas auftreten, ist von A. W. Hofmann in den Berichten der Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, Jahrg. II., S. 242, sowie in seiner „Einleitung in die moderne Chemie“, 5. Aufl., S. 71 und 72 beschrieben und dort auch abgebildet.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

Königswasser. Unter Königswasser, *Aqua regia*, versteht man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen. Ein sehr gewöhnliches Verhältniss ist 1 Thl. Salpetersäure auf 4 Thle. Salzsäure. Das Königswasser besitzt die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, welche Metalle der Wirkung der übrigen Säuren widerstehen, und hat seinen Namen eben daher erhalten, weil es nämlich Gold, „den König" der Metalle, aufzulösen vermag.

Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

Diese Mischung verdankt ihre auflösenden Eigenschaften dem, durch Erwärmen derselben frei werdenden Chlor, wirkt aber auch als Oxydationsmittel. Wird die Mischung erwärmt, so färbt sie sich gelb und es entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und jenen der Untersalpetersäure erinnert. In der That ist das Gas aus Chlor und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt. Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang daher meistens durch folgende Formelgleichungen erklären:

$$HNO_6 + 3HCl = NO_2 + 4HO + 3Cl,$$

oder: $$HN\Theta_3 + 3HCl = N\Theta + 2H_2\Theta + 3Cl.$$

Das freie Chlor vereinigt sich mit dem Metalle zu einer löslichen Chlorverbindung desselben.

Erwärmt man Königswasser und leitet das sich entwickelnde Gas in eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin eine, schon bei — 7° C. siedende, rothbraune Flüssigkeit, die aus Chlor und Stickoxyd besteht, und nach der Formel NO_2Cl_2 oder $N\Theta Cl_2$ zusammengesetzt ist (Chloruntersalpetersäure). Bei längerem Erhitzen nimmt der Chlorgehalt der sich verdichtenden Flüssigkeit ab; dieselbe hat zu einer gewissen Periode die Zusammensetzung NO_2Cl oder $N\Theta Cl$ (Chlorsalpetrige Säure). Beide Verbindungen können durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickoxyd dargestellt werden.

Eine ähnliche Verbindung ist:

Nitroylchlorür.

Nitroylchlorür: NO_4Cl oder $N\Theta_2Cl$, eine schwach gelb gefärbte bei + 5° siedende und bei — 31° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser in Salpetersäure und Salzsäure zerfällt und mit salpetersaurem Silber erwärmt, Salpetersäureanhydrid liefert. Bildet sich (neben Sauerstoff), wenn ein langsamer Chlorstrom über auf 95 bis 100° erwärmtes salpetersaures Silber geleitet wird. Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Silber oder salpetersaures Blei wird es erhalten.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff und Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Da diese Verbindungen als Verbindungen der Chlorwasser-

stoffsäure mit Sauerstoff aufgefasst werden können, so nennt man sie auch wohl Oxychlorwasserstoffsäuren. Von diesem Standpunkte aus erhalten sie nachstehende Formeln:

$HClO_2$ oder $HCl\Theta$ = Unterchlorige Säure
$HClO_4$ oder $HCl\Theta_2$ = Chlorige Säure
$HClO_6$ oder $HCl\Theta_3$ = Chlorsäure
$HClO_8$ oder $HCl\Theta_4$ = Ueberchlorsäure.

Eine fünfte Verbindung: die Unterchlorsäure, ist nur als Anhydrid, ClO_4 ($Cl\Theta_2$), bekannt. Da in allen oben aufgeführten Säuren nur 1 Verbindungs- oder Atomgewicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten ist, so erscheinen sie als einbasische Säuren.

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden, und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs insofern eine schwache, als diese Säuren durch äussere Anlässe, unter dem Einflusse der Wärme etc. sehr leicht in ihre Elemente zerfallen, zum Theil unter Explosion.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Oxysäuren des Chlors ist die Chlorsäure, mit deren Beschreibung wir daher beginnen.

Chlorsäure.

$HClO_6$ oder HO, ClO_5 Verbindungsgewichtsformel. — $HCl\Theta_3$ Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 84·5. Molekulargewicht = 84·5. Proc. Zusammensetzung Chlor 42·01, Sauerstoff 56·80, Wasserstoff 1·19.

Die Chlorsäure, so wie man sie als sogenanntes Hydrat in Lösungen kennt, stellt eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe dar, und ist nahezu geruchlos. Blaues Lackmus wird anfangs dadurch geröthet, dann aber vollständig gebleicht. Giesst man einige Tropfen der concentrirten Säure auf Leinwand, oder ein Stück Papier und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so entzünden sich die benetzt gewesenen Stellen, und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt sie in Ueberchlorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt und in chlorige Säure, welche entweder als gelbes Gas entweicht oder, bei höherer Temperatur namentlich, noch weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt: Eigenschaften.

$$2(HClO_6) = HClO_8 + HClO_4,$$

oder: $$2(HCl\Theta_3) = HCl\Theta_4 + HCl\Theta_2.$$

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:

$$HClO_6 + 5HCl = 6HO + 6Cl,$$

oder: $$HCl\Theta_3 + 5HCl = 3H_2\Theta + 6Cl.$$

Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze. Dieselben, für sich erhitzt, zerfallen zunächst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, endgültig aber in Chlormetalle und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 79).

Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Werden die chlorsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erwärmt, oder zusammengerieben, gestossen und geschlagen, z. B. mit Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker oder anderen organischen Substanzen, so verbrennen sie dieselben unter heftiger Detonation. Chlorsaure Salze, auf glühende Kohlen geworfen, bewirken glänzende Verbrennung derselben, und chlorsaure Salze mit Zucker z. B. gemengt, veranlassen Verbrennung des letzteren, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure auf das Gemenge fallen lässt. Chlorsaures Kalium mit Schwefel in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben, bewirkt peitschenknallähnliche Detonationen. Die Chlorsäure und die chlorsauren Salze sind daher sehr explosive Substanzen und stets mit Vorsicht zu handhaben. Vor Allem muss man sich sorgfältig hüten, chlorsaure Salze mit brennbaren oder organischen Substanzen zusammenzureiben, oder zu erwärmen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung der freien Chlorsäure ist eine sehr umständliche Operation und beruht zunächst auf der Darstellung eines chlorsauren Salzes. Leitet man nämlich Chlorgas in eine Auflösung von Kalihydrat $= KHO_2$, so verwandeln sich $^5/_6$ des Kalihydrats in Chlorkalium, während $^1/_6$ in chlorsaures Kalium umgesetzt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:

$$6\,Cl + 6\,KHO_2 = 5\,KCl = KClO_6 + 6\,HO,$$

oder: $$6\,Cl + 6\,KH\Theta = 5\,KCl + KCl\Theta_3 + 3\,H_2\Theta.$$

Aus dem erhaltenen chlorsauren Kalium wird die Chlorsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden, und durch Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt; oder aber es wird das chlorsaure Kalium in chlorsaures Baryum verwandelt und dieses Salz durch Schwefelsäure zersetzt, wobei schwefelsaures Baryum sich abscheidet und Chlorsäure gelöst bleibt.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure.

$HClO_8$ oder HO, ClO_7	$HCl\Theta_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 100·5. Molekulargewicht = 100·5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 35·33, Wasserstoff 0·99, Sauerstoff 63·68.

Eigenschaften.

Farblose, ölige, im Aeusseren der concentrirten Schwefelsäure ähnliche, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1·782 specif. Gewicht bei

15·5° C. Bei — 38° C. wird sie noch nicht fest. Ihr Dampf ist durchsichtig und farblos, an feuchter Luft dicke, weisse Nebel bildend. Sie lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; für sich erhitzt, färbt sie sich dunkler, beginnt bei 75° C. sich zu zersetzen und stösst bei 92° C. dicke, weisse Dämpfe aus; es entwickelt sich ein, wie Unterchlorsäure riechendes Gas, und es destillirt eine kleine Menge wie Brom gefärbter explosiver Flüssigkeit über; bei weiterem Erhitzen tritt Explosion ein. Mit Wasser zusammengebracht, verursacht die Säure Zischen, und das Gemisch erwärmt sich sehr stark. Auf Kohle, Aether und andere organische Substanzen gebracht, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. Mit Alkohol mischt sie sich ohne Erwärmung, doch tritt auch hier zuweilen Explosion ein. Auf der Haut erzeugt sie sehr bösartige Wunden. Am Lichte färbt sie sich bald dunkler, und zersetzt sich nach einigen Wochen von selbst unter Explosion.

Durch Destillation mit dem mehrfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure wird sie zum Theil in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt, zum Theil aber in rauchende, gelbliche, am Sonnenlichte sich rasch bleichende, leicht schmelzbare Krystallnadeln verwandelt: krystallisirte Ueberchlorsäure, $HClO_8 + 2$ aq. oder $HCl\Theta_4 + H_2\Theta$. Diese krystallisirte Säure zerfällt bei 110° C. in reine Ueberchlorsäure, welche destillirt, und in eine wässerigere Säure, welche erst bei 203° C. übergeht. Die krystallisirte Säure löst sich unter starker Erhitzung in Wasser, sie wirkt nicht so energisch auf organische Substanzen ein, wie die reine Säure, entzündet aber, besonders im flüssigen Zustande, Holz und Papier. **Krystallisirte Ueberchlorsäure.**

Wenn verdünnte Säure destillirt wird, so geht zuerst Wasser über, dann verdünntere Säure, bei 203° C. wird der Siedepunkt constant und es geht eine Säure über, welche 72·3 Proc. Ueberchlorsäure enthält.

Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich im Allgemeinen den chlorsauren ähnlich verhalten. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt.

Darstellung. Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kaliums mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, oder aber, in ähnlicher Weise wie die Chlorsäure, durch Zersetzung des überchlorsauren Kaliums durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kalium, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kaliums, bis dasselbe bei gleichbleibender Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsaurem Kalium verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kalium vom Chlorkalium trennt.

Auch durch Kochen von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium kann Ueberchlorsäure dargestellt werden.

Unterchlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie unterchlorige Säure.

$Cl\,O$	$Cl_2\,\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 43·5. Molekulargewicht = 87. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1): 43·6. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1): 3·014 berechnet, 2·97 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81·59, Sauerstoff 18·41.

Eigenschaften.

Dunkelrothe, schon bei + 20° C. siedende Flüssigkeit, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas verwandelt und dann, um wieder flüssig zu werden, bis unter — 30° C. abgekühlt werden muss.

Ist in hohem Grade explosiv.

Der Dampf besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch, und ist so explosiv, dass er schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur, unter Detonation in 2 Volumina Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft er ebenfalls. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff langsam und ohne Explosion. Auch gepulverte Metalle verbrennen darin zuweilen mit Explosion. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Chlor und Wasser: $ClO + HCl = 2Cl + HO$ oder $Cl_2\Theta + 2HCl = 4Cl + H_2\Theta$. Organische Körper werden dadurch zerstört.

Darstellung.

Darstellung. Liquides Unterchlorigsäureanhydrid erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd bei niederer Temperatur und Verdichtung des entweichenden unterchlorigsauren Gases durch starke Abkühlung, mittelst einer Kältemischung. Es bildet sich Quecksilberchlorür und Unterchlorigsäureanhydrid. Die Einwirkung wird durch nachstehende Formelgleichungen veranschaulicht:

$$2HgO + 3Cl = Hg_2Cl + 2ClO,$$

oder: $$2Hg\Theta + 6Cl = Hg_2Cl_2 + 2Cl_2\Theta.$$

Wässerige unterchlorige Säure wirkt energisch bleichend und ist das wirksame Princip der sogenannten Bleichsalze.

Unterchlorige Säure. Syn.: Hydrat der unterchlorigen Säure $HClO_2$ oder HO,ClO oder $HCl\Theta$. Verbindungs- und Molekulargewicht: 52·5 Das unterchlorigsaure Gas ist in Wasser in reichlicher Menge löslich. Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe, einen penetranten, dem Chlor etwas ähnlichen Geruch, schmeckt und wirkt ätzend, färbt die Haut braun und erzeugt bei längerer Einwirkung auf letztere Geschwüre. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel, indem sie organische Materien überhaupt und namentlich auch gefärbte zersetzt. Die sogenannten Bleichsalze verdanken ihr die Bleichkraft. Sie ist ferner ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel. In verdünntem Zustande lässt sie sich unzersetzt destilliren, in concentrirterem dagegen wird sie schon im Dunkeln, schneller im Sonnen-

lichte, von selbst in Chlor und Chlorsäure, oder chlorige Säure zersetzt. Wässerige unterchlorige Säure und Salzsäure sehr kalt gemischt, geben zur Bildung von festem Chlorhydrat Veranlassung. Die unterchlorigsauren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

Die wässerige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bilden sich, wie oben, Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst, und durch Filtration von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird. Die unterchlorigsauren Salze werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen, bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie bereits oben bemerkt, zerfällt das Unterchlorigsäureanhydrid in der Wärme in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; daraus kann man schliessen, dass 1 Volumen desselben 1 Vol. Chlor und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff condensirt enthält.

1 Vol. Chlor wiegt	35·5	Gewthle.
$^1/_2$ Vol. Sauerstoff	8	"
1 Vol. Anhydrid daher . .	43·5	Gewthle.

Dies ist aber in der That das Volumgewicht des Unterchlorigsäureanhydrids, und es vereinigen sich daher zu 2 Vol. dieser Verbindung, 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas. Graphisch, räumlich und gewichtlich:

Cl 35.5 / Cl 35.5	+	Θ 16	geben	$Cl_2\Theta$ 87
2 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Chlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie chlorige Säure.

ClO_3	$Cl_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 59·5. Molekulargewicht = 119. Volumgewicht = 59·5. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1): 4·123. Proc. Zusammensetzung: Chlor 59·63, Sauerstoff 40·37.

Eigenschaften.

Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Es entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch (etwa 14 mal stärker als Chlor) bleichend, ist schwerer als atmosphärische Luft und in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57° C. erwärmt, zerfällt es unter Explosion

Es ist ebenfalls sehr explosiv.

in Chlor und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird es rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt es ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas absorbirt. Wasser von + 8° bis 10° C. löst davon mehr als das 8fache Volumen auf, wobei nach folgender Formelgleichung **chlorige Säure** (das sogenannte Hydrat) $HClO_4$ oder $HCl\Theta_2$ entsteht:

$$ClO_3 + HO = HClO_4, \text{ oder: } Cl_2\Theta_3 + H_2\Theta = 2(HCl\Theta_2).$$

Chlorige Säure. Die wässerige Auflösung der **chlorigen Säure** schmeckt und wirkt ätzend, besitzt eine grüngelbe Farbe und wirkt energisch auf viele Metalle ein, die sie zum Theil in Chlorverbindungen, zum Theil in Oxyde verwandelt; fein vertheilten amorphen Phosphor löst sie fast augenblicklich auf. Die concentrirte, wässerige Lösung zersetzt Jodkalium unter Abscheidung von Jod und beträchtlicher Erwärmung.

Auch liquid wurde das Chlorigsäureanhydrid, wenn auch nicht ganz rein erhalten, und zwar als ein rothbraunes, dünnflüssiges Liquidum, wenige Grade über 0° siedend, und über 0° durch mechanische Einflüsse mit Heftigkeit explodirend.

Mit Basen bildet die chlorige Säure die **chlorigsauren Salze**. Von diesen ist das Bleisalz dadurch bemerkenswerth, dass es, mit Schwefel gemengt, diesen beim Reiben entzündet. Grössere Quantitäten eines Gemenges von chlorigsaurem Blei und Schwefel, oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Darstellung. **Darstellung.** Man erhält das Anhydrid der chlorigen Säure durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kalium, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arsensäure, und die entstandene salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu Chlorigsäureanhydrid. Leichter noch erhält man es bei der Behandlung von chlorsaurem Kalium mit Benzolschwefelsäure (erst in der organischen Chemie zu beschreiben) unter gelindem Erwärmen. Kühlt man das entwickelte und mit Wasser gewaschene Gas unter — 18° C. ab, so wird es liquid.

Unterchlorsäureanhydrid.

Syn.: Unterchlorsäure.

ClO_4	ClO_2
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 67·5. Molekulargewicht = 67·5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52·56, Sauerstoff 47·44.

Eigenschaften. Gelbrothe, bei + 20° C. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch

verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt schon bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60° C.) unter Feuererscheinung, wobei 2 Vol. des Gases in 2 Vol. Sauerstoff- und 1 Vol. Chlorgas zerfallen. Auch im flüssigen Zustande explodirt sie, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen. Die wässerige Lösung enthält aber dann chlorige und Chlorsäure. Die Unterchlorsäure zerfällt nämlich mit Wasser in diese beiden Säuren nach der Formelgleichung: $2ClO_4 + 2HO = HClO_4 + HClO_6$ oder $2Cl\Theta_2 + H_2\Theta = HCl\Theta_2 + HCl\Theta_3$. Mit Basen zusammengebracht, zerfällt sie ebenfalls in chlorigsaure und chlorsaure Salze. Sie ist demnach ebenso wenig eine eigenthümliche Säure, wie die Untersalpetersäure. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben. Ebenfalls sehr explosiv.

Darstellung. Die Unterchlorsäure wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion der gebildeten Unterchlorsäure leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann. Darstellung.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässerige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte schwefelsaure Baryum ab und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupconsistenz. Darstellung der Chlorsäure.

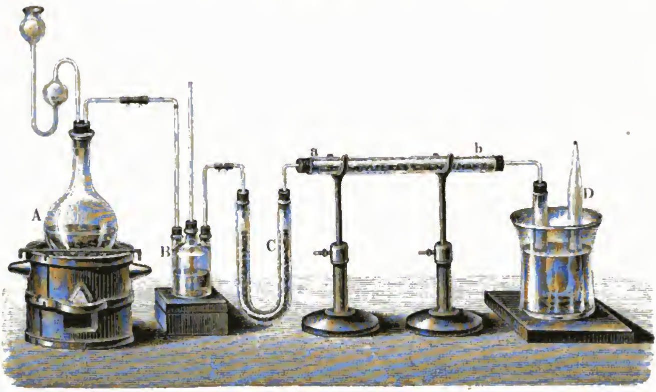
Die Ueberchlorsäure erhält man am besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kalium mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen in der Vorlage nicht mehr erstarren. Bei vorsichtigem Erhitzen der erhaltenen Krystalle von krystallisirter Ueberchlorsäure in einer Retorte tritt bei 110° C. Zersetzung ein, es bleibt eine wässerige Säure zurück, und farbloses, reines Ueberchlorsäurehydrat geht über. Darstellung der Ueberchlorsäure,

Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 108 (a. f. S.). der liquiden unterchlorigen Säure.

Man füllt die Röhre *a b* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300⁰ bis 400⁰ C. erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges,

Fig. 108.



in einer Kältemischung stehendes Verdichtungrohr *D* angefügt und das Rohr *a b* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich die liquide unterchlorige Säure an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da sie sich sonst vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäss, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Der einfachsten Methode der Darstellung der wässerigen unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan. Eine weitere Erläuterung erscheint unnöthig.

Darstellung der chlorigen Säure. Die bequemste Methode der Darstellung der wässerigen Lösung der chlorigen Säure ist folgende: Man löst in gelinder Wärme 10 Thle. reines Benzol in 100 Thln. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit 10 Thln. Wasser, bringt dazu nach dem Erkalten 12 Thle. zerriebenes, reines chlorsaures Kalium und leitet das sich entwickelnde Gas in Wasser. Die Entwickelung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, man erwärmt aber am besten bis gegen + 50⁰. Um das Chlorigsäureanhydrid liquid zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas in eine in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz stehende lange Glasröhre. Beim Verdunsten liefert das liquide Anhydrid chlorigsaures Gas.

Darstellung der Unterchlorsäure. Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt die grösste Vorsicht. Man bringt geschmolzenes, gröblich zerstossenes chlorsaures Kalium in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten, kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird hierauf im Wasserbade langsam mit der Vorsicht erwärmt, dass die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers im Wasserbade reicht, weil sonst das Gas explodiren könnte. Dadurch, dass man die Flasche in eine Kältemischung bringt, verdichtet man das Unterchlorsäuregas. — Nach Jacquelain soll man ganz ohne Gefahr Unterchlor-

säuregas erhalten, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 80 Grm. chlorsaures Kalium bringt, und ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass der Kolben bis zur Hälfte seines Halses gefüllt ist. Man erwärmt bis 70° C. und leitet das Gas, um es zu trocknen, durch Chlorcalciumröhren, und von da entweder in kleine Flaschen oder in Wasser, wobei es aber theilweise zersetzt wird.

Es mag hier ein- für allemal bemerkt sein, dass es minder Geübten dringend abzurathen ist, sich mit der Darstellung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche explosiver Natur sind, zu befassen, da nur mit der Ausführung chemischer Operationen Vertraute jene Sicherheit und jene Umsicht in der Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung von Gefahr zu gewährleisten im Stande ist.

Experimente zur Erläuterung der heftigen detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkung halber ist es auch nicht rathsam, mit diesen Verbindungen viel zu experimentiren, und dürften folgende Experimente zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Gran chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung. 4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 Decigr. zerriebenes chlorsaures Kalium mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen lässt. 5. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Theilen gelbem Blutlaugensalz, 23 Theilen weissem Rohrzucker und 49 Theilen chlorsaurem Kalium (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa $7\frac{1}{2}$ Gramm krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und lässt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflussöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fliessen. Fig. 109.

Fig. 109.



Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es die, durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kalium entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor, und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.

NCl_3	NCl_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht und Molekulargewicht = 120·5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11·6, Chlor 88·4. Specif. Gewicht 1·653 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Der explosivste aller Körper.

Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1·653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei + 70° C. unzersetzt destillirt werden, bis auf etwa + 96° C. aber erwärmt, mit furchtbarem Knall und Zerschmetterung selbst gusseiserner Gefässe explodirend, indem sie dabei in ihre Bestandtheile zerfällt. Diese gefährliche Verbindung wird überhaupt durch die verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen unter heftiger Explosion zersetzt, ja zuweilen sogar von selbst, ohne äussere nachweisbare Veranlassung. Die Körper, die durch blosse Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl, fette Oele, Terpentinöl, Kautschuk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Darstellung.

Darstellung. Chlorstickstoff bildet sich nicht direct durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak. Ueberall da, wo Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, kann sich Chlorstickstoff bilden, ein Umstand, der nie ausser Acht gelassen werden darf, und namentlich bei der Bereitung des Stickstoffs aus Chlor und Ammoniak wohl ins Auge zu fassen ist (vergl. S. 121). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Ver-

bindungsgewicht (oder Atgew.) Ammoniak nicht weniger als 6 Verbindungsgewichte (oder Atgew.) Chlor einwirken, denn:

$$NH_3 + 6Cl = 3HCl + NCl_3.$$

Er wird durch Einleiten von Chlorgas in eine bis auf etwa 30° C. erwärmte Lösung von Salmiak (Chlorammonium) dargestellt:

$$NH_4Cl + 6Cl = 4HCl + NCl_3.$$

Chlor und Schwefel.

Chlor und Schwefel verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen und zwar auf directem Wege durch unmittelbare Vereinigung. Die wichtigste dieser Verbindungen ist: Chlor und Schwefel.

Schwefelchlorür.

ClS_2	ClS
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 67·5. Molekulargewicht = 67·5. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1): 33·75, Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1): 2·30. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52·6, Schwefel 47·4.

Rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm erstickend riechende Flüssigkeit von 1·687 specif. Gew. Bei 138° C. siedend. Schmeckt sauer, heiss und bitter, sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich aber damit allmählich; sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Procent aufnimmt. Eigenschaften.

Findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Eine zweite Verbindung des Chlors mit Schwefel, das **Schwefelchlorid**: ClS oder Cl_2S, scheint nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Schwefelchlorür mit einer chlorreicheren, noch nicht isolirten Verbindung des Schwefels: Cl_2S oder Cl_4S zu sein. So wie man es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelchlorür erhält, stellt es eine dunkelrothe, ununterbrochen Chlor ausstossende Flüssigkeit dar von 1·625 specif. Gew., starkem unangenehmen Geruch und bei 64° C. siedend. Das Licht scheint zersetzend darauf einzuwirken. Schwefelchlorid.

Schwefeloxychlorid.

Syn.: Sulfurylchlorid.

$S_2O_4Cl_2$	$S\Theta_2Cl_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 135. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 23·70, Sauerstoff 23·70, Chlor 52·60.

Eigenschaften. Farblose, bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 1·65 specif. Gewicht, bei 77° C. siedend und sich in einen Dampf verwandelnd, dessen Dichtigkeit = 4·668 gefunden wurde. Zerfällt mit Wasser sofort in Schwefelsäure und Salzsäure.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von trockenem schwefligsauren und Chlorgase, ferner beim Vermischen von Schwefelsäure-Anhydrid mit Phosphorchlorid:

$$S_2O_6 + PCl_5 = S_2O_4Cl_2 + PCl_3O_2,$$

oder:

$$S\Theta_3 + PCl_5 = S\Theta_2Cl_2 + PCl_3\Theta.$$

Auch beim Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung gebildet.

Chlor und Selen.

Chlor und Selen. Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen wie mit Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt: das **Selenchlorür**, $ClSe_2$ oder $ClSe$, und ein **Selensuperchlorür**, Cl_4Se_2 oder Cl_4Se. Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen. Ausserdem ist ein **Selenacichlorür**, Se_2Cl_4, Se_2O_4 oder $SeCl_4, Se\Theta_2$, eine Verbindung von Selenchlorür mit seleniger Säure, dargestellt: eine gelblich gefärbte, bei 220° C. siedende Flüssigkeit von 2·4 specif. Gewicht, die in Wasser gelöst, in Salzsäure und selenige Säure zerfällt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorstickstoffs. Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie dann in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale um und leitet hierauf in die Glocke

einen langsamen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und es bilden sich ölige Tropfen, die zu Boden sinken: Chlorstickstoff. Viel sicherer ist folgende Methode:

Man löst 30 Gramm reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiaks in wenig siedendem Wasser auf, filtrirt die Lösung und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu $1\frac{1}{2}$ Kilo. In diese auf + 32° C. erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Flasche von der, in Fig. 110 abgebildeten Form umgekehrt hineingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Stativs steckt; hierauf stellt man unter den Hals der Flasche und in die grössere Schale ein kleines Porzellanschälchen. Das Chlorgas wird absorbirt, und es bildet sich Chlorstickstoff, der in grossen Tropfen zu Boden sinkt, und sich im Schälchen ansammelt. Hat sich eine kleine Menge davon angesammelt, so nimmt man es weg, ohne an die Flasche zu stossen. Es ist durchaus nöthig, eine Flasche von der abgebildeten Form zu wählen, denn nimmt man eine gewöhnliche, mit unter scharfem Winkel einspringendem Halse, so gelangt ein Theil des Chlorstickstoffs gar nicht in das Porzellanschälchen, sondern bleibt auf der Einbuchtung der Flasche liegen. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 110.

Fig. 110.



Niemand möge versuchen, Chlorstickstoff darzustellen, der nicht im Besitze eines wohleingerichteten Laboratoriums und derjenigen Apparate ist, durch die man sich vor den Wirkungen einer Explosion schützen kann. Die unabweislichen Vorsichtsmaassregeln sind folgende: Man umgebe den Apparat mit einem Draht- oder Pappschirme, nähere sich demselben nur, das Gesicht mit einer Maske und die Hände mit dicken Handschuhen bedeckt. Man hüte sich, die Flasche, um das Herabfallen der Tropfen zu beschleunigen, zu bewegen, denn dies ist eine der häufigsten Veranlassungen der Explosion, und nehme endlich alles Experimentiren damit nur in geeigneten Räumen vor.

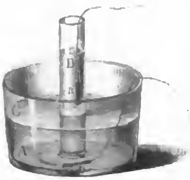
Die Eigenschaft des Chlorstickstoffs, sich unter Wasser allmählich zu zersetzen, giebt ein Mittel an die Hand, um sich vor den Wirkungen desselben, wenn sich derselbe bei einer chemischen Operation zufällig gebildet haben sollte, zu schützen. Man verschliesst nämlich in einem solchen Falle das Zimmer, in welchem sich der Apparat befindet, und betritt es erst wieder nach einigen Tagen.

Experimente mit Chlorstickstoff.

Das einfachste und wenigst gefährliche Experiment, um von der Kraft der Explosion des Chlorstickstoffs einen Begriff zu geben, besteht darin, einen Tropfen desselben von etwas Löschpapier aufsaugen zu lassen und dieses dann schnell einer Flamme zu nähern, wobei ein stärkerer Knall als der eines Büchsenschusses erfolgt.

Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen, oder einem in Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert und die Tasse tief in das Brett geschlagen.

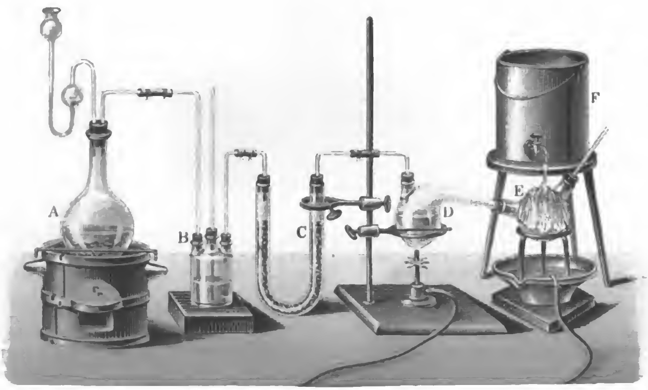
Fig. 111.



Auf gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Weise Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 111.

Die etwa 500 Gramm Wasser haltende Glasschale *A* füllt man mit einer bei 28° C. gesättigten Salmiaklösung und stellt den unten mit Blase oder Pergamentpapier verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder *B* hinein. Man giesst dann auf die Salmiaksolution im Glascylinder eine, etwa 2 Millimeter dicke Schicht von Terpentinöl und senkt den in einen Platinblechstreifen *a* von etwa 13 bis 26 Millimeter Länge endigenden positiven Pol einer aus etwa 6 Elementen bestehenden kräftigen Batterie in die Salmiaklösung im

Fig. 112.



Cylinder *B*, während der ebenso beschaffene negative Pol *b*, $2\frac{1}{2}$ bis 5 Centimeter unterhalb der Blase und in schräger Lage in die Glasschale eingebracht wird. Sowie die Kette geschlossen ist, entwickeln sich am Pole *a* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich, wie sie mit dem Terpentinöl in

Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann. Es ist rathsam, nach Unterbrechung des Stromes den Apparat ein paar Tage sich selbst zu überlassen und erst dann auseinanderzunehmen, da an den Elektroden gern Bläschen von Chlorstickstoff adhäriren und, wenn vor ihrer Zersetzung der Apparat auseinandergenommen wird, denselben zertrümmern können.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 112. In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre *C* getrocknet wird. Die Retorte *D*, in welcher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam zu entwickelnde Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte, in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt. Darstellung des Chlorschwefels.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefelchlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht; auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht geschützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

Brom.

Symbol Br. Verbindungsgewicht = 80. Atomgewicht = 80. Molekulargewicht: Br Br = 160. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 80. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 5·542 (berechnet), 5·39 (gefunden). Specif. Gew. des liquiden bei 0°, 3·1872 (Wasser = 1).

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. Es kann also alle drei Aggregatzustände annehmen: bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei — 24·5° C. fest, zu einer dunkel rothbraunen, blättrig-krystallinischen Masse erstarrend, und schon bei + 59·5° C. siedet es, sich in gelbrothen schweren Dampf verwandelnd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es eine sehr bedeutende Dampftension und verflüchtigt sich daher sehr rasch in rothgelben Dämpfen. Eigenschaften.

Brom ist ein heftig wirkendes Gift. Sein Dampf eingeathmet, wirkt ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer; es wirkt ferner energisch zer- Das Brom ist ein heftiges Gift

und wirkt bleichend.

setzend auf die meisten organischen Substanzen und besitzt auch bleichende Eigenschaften. Der Grund dieser Wirkungen ist derselbe, wie der der analogen Wirkungen des Chlors, mit dem das Brom in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit darbietet: seine grosse Verwandtschaft nämlich zum Wasserstoff, welchen es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung ist gelbroth und wird am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter + 4° C. in Berührung, bildet es, wie das Chlor, ein rothes, krystallinisches Hydrat, welches erst bei + 15° bis 20° C. zersetzt wird und sonach beständiger ist als das Chlorhydrat. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit festgestellt, doch wahrscheinlich ist es: $Br + 10HO$ oder $10Br + 5H_2\Theta$.

Gegen Metalloide und Metalle verhält es sich analog dem Chlor, besitzt aber schwächere Affinität.

Gegen Metalloide und Metalle verhält sich das Brom genau wie das Chlor, nur ist zu erwähnen, dass seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer sind als die des Chlors, so dass Brom aus den Brommetallen und der Bromwasserstoffsäure durch Chlor ausgetrieben wird.

Mit Stärkemehl bildet es eine orangerothe Verbindung, die zur Erkennung des Broms benutzt wird. Von Alkohol und Aether sowie von Schwefelkohlenstoff wird es leichter aufgelöst als das Wasser.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Brom gehört zu den selteneren Elementen unserer Erdoberfläche. Frei findet es sich in der Natur gar nicht; aber an gewisse Metalle gebunden, und meist Chlor und auch wohl Jod begleitend, im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, namentlich in nicht unerheblicher Menge in der Adelheidsquelle in Oberbaiern, in der Kreuznacher Salzsoole, in der grössten Menge übrigens wohl im Wasser des Todten Meeres; Brom ist ferner gefunden im englischen Steinsalze, in einem mexicanischen Silbererze, in den meisten Seepflanzen und Seethieren, in den Steinkohlen, ja in Spuren soll es im Trinkwasser und im normalen Menschenharn vorkommen, welche letztere Angaben jedoch noch weiterer Bestätigung bedürften.

Darstellung.

Darstellung. Man kann Brom in ganz analoger Weise gewinnen, wie das Chlor, nämlich durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist hierbei genau derselbe, wie jener bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuperoxyd, Chlornatrium und Schwefelsäure. — Im Grossen wird es direct aus den Mutterlaugen gewisser Salinen, so namentlich der Kreuznacher — der Flüssigkeit nämlich, welche nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes zurückbleibt — durch Erwärmen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure, und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen gewonnen. So wie es in den Handel kommt, ist es meist chlor- und jodhaltig.

Geschichtliches. Wurde 1826 von Balard in Montpellier im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt und ihm wegen seines üblen Geruches der Name Brom, von dem Griechischen βρῶμος, Gestank, gegeben. Geschichtliches.

Verbindungen des Broms.

Dieselben sind im Ganzen weniger gekannt, als die Chlorverbindungen. So weit man sie kennt, besitzen sie denselben Typus der Zusammensetzung wie letztere, und auch in ihren Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit, dass sie äusserlich oft gar nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch sind die Verbindungen des Chlors und Broms isomorph. Verbindungen des Broms.

Bromwasserstoff.

Syn.: Bromwasserstoffsäure.

HBr	HBr
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 81. Molekulargewicht = 81. Volumgewicht (specifisches Gewicht, Wasserstoff = 1): 40·5. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1): 2·806 (berechnet), 2·731 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Brom 98·74; Wasserstoff 1·26.

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind die der Chlorwasserstoffsäure. So wie letztere, ist sie ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier röthendes, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, welches bei einer Temperatur von — 73° C. liquid wird, und bei noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrt. In Wasser ist sie in reichlicher Menge löslich; die wässerige Lösung ist in allen ihren Eigenschaften ähnlich der wässerigen Salzsäure, raucht an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer. Eine bei 126° C. kochende Säure zeigt ein specifisches Gewicht von 1·486 und enthält ungefähr 47 Procent Bromwasserstoff, doch ist ihr Gehalt von dem Betrage des Druckes abhängig. Eigenschaften, analog denen der Chlorwasserstoffsäure.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt sie sich genau so um, wie die Chlorwasserstoffsäure, so dass Alles hierüber dort Gesagte auch für die Bromwasserstoffsäure Geltung hat. Chlor scheidet aus der Bromwasserstoffsäure das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht.

Darstellung. Man kann reine Bromwasserstoffsäure nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure, durch Erwärmen eines Gemenges von Bromnatrium und concentrirter Schwefelsäure erhalten, weil letztere auf die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzend einwirkt, indem sich Wasser, Brom und schweflige Säure bilden. Reines Bromwasserstoffgas erhält man am einfachsten durch Behandlung von Phosphor- Darstellung.

bromür, Br_3P, mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entstehen, nach folgenden Formelgleichungen:

$$Br_3P + 6HO = H_3PO_6 + 3HBr,$$

oder:

$$Br_3P + 3H_2\Theta = H_3P\Theta_3 + 3HBr.$$

Die wässerige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in, in Wasser vertheiltes Brom:

$$HS + Br = HBr + S,$$

oder:

$$H_2S + 2Br = 2HBr + S,$$

wobei also Schwefel ausgeschieden wird und sich Bromwasserstoff im vorhandenen Wasser auflöst. Auch bei der Einwirkung von schwefligsaurem Natrium auf Brom bei Gegenwart von Wasser wird Bromwasserstoff gebildet:

$$Na_2S_2O_6 + 2HO + 2Br = 2BrH + Na_2S_2O_8,$$

oder:

$$Na_2S\Theta_3 + H_2\Theta + 2Br = 2HBr + Na_2S\Theta_4.$$

Volumenverhältnisse. Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium, und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Hälfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation; oder es vereinigen sich 1 Vol. Brom und 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Bromwasserstoff, und ist mithin die volumetrische Zusammensetzung des Bromwasserstoffs dieselbe wie jene des Chlorwasserstoffs; so wie dort sind auch hier die specifischen Gewichte oder Volumgewichte der beiden Gase gleichzeitig ihre Verbindungsgewichte, wie nachstehende graphische Darstellungen erläutern:

H 1	+	Br 80	geben	HBr 81
1 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Oxysäuren des Broms. **Oxysäuren des Broms.** Die den Oxychlorwasserstoffsäuren entsprechenden Oxybromwasserstoffsäuren sind nur unvollkommen studirt. Man nimmt die Existenz nachstehender Verbindungen an:

$HBrO_2 = HBr\Theta$ Unterbromige Säure
$HBrO_6 = HBr\Theta_3$ Bromsäure
$HBrO_8 = HBr\Theta_4$ Ueberbromsäure.

Unterbromige und Ueberbromsäure. Die unterbromige Säure erhält man durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Bromwasser in Lösung; die Ueberbromsäure durch Behandlung von Ueberchlorsäure mit Brom, wobei unter Austreibung des Chlors Ueberbromsäure entsteht, welche eine der Unterchlorsäure ähnliche Flüssigkeit darstellt. Aus den Sauerstoffverbindungen des Chlors wird daher das letztere durch Brom verdrängt. Genauer studirt ist nur die

Bromsäure.

$HBrO_6$ oder HO, BrO_5 — Verbindungsgewichtsformel. $HBr\Theta_3$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 129. Proc. Zusammmensetzung: Brom 62·02, Sauerstoff 37·21, Wasserstoff 0·77.

Farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, Lackmus anfänglich röthend, dann bleichend. Schon bei 100° C. in Brom und Sauerstoff zerfallend. So wie die Chlorsäure, kräftiges Oxydationsmittel, und mit letzterer überhanpt in den meisten Eigenschaften übereinstimmend. Eigenschaften.

Darstellung. Man erhält die Bromsäure aus dem bromsauren Kalium genau so, wie man die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kalium gewinnt. Das bromsaure Kalium bereitet man durch tropfenweises Eingiessen von Brom in eine concentrirte Kalilösung, so lange sich dasselbe noch auflöst. Man lässt die Auflösung einige Zeit sieden, worauf sich beim Erkalten bromsaures Kalium in kleinen Krystallen absetzt. Auch durch Einwirkung von Brom auf bromsaures Silber kann Bromsäure mit Vortheil dargestellt werden: Darstellung

$$5(AgBrO_6) + 6Br + 6HO = 5AgBr + 6(HBrO_6),$$

oder: $$5(AgBr\Theta_3) + 6Br + 3H_2\Theta = 5AgBr + 6(HBr\Theta_3).$$

Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor. Die Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel und Selen verhalten sich, so weit sie gekannt sind, analog den entsprechenden Chlorverbindungen; namentlich ist der Bromstickstoff, NBr_3, welchen man durch Behandlung von Chlorstickstoff mit Bromkalium erhält, ebenso explosiv wie der Chlorstickstoff. Bromschwefel und Bromselen (Selenbromür und Selenbromid) sind rothbraune, rauchende Flüssigkeiten; das Chlorbrom, welches man durch Einleiten von Chlorgas in Brom erhält, stellt eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit dar, welche in Wasser löslich ist, stark bleichend wirkt und auch ein krystallinisches Hydrat giebt. Durch die Einwirkung von Brom auf Stickoxydgas erhält man Verbindungen, welche den aus Chlor und Stickoxydgas erhaltenen proportional zusammengesetzt sind: bromsalpetrige, Bromuntersalpetersäure und die Verbindung Bromsalpetersäure. Brom und Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

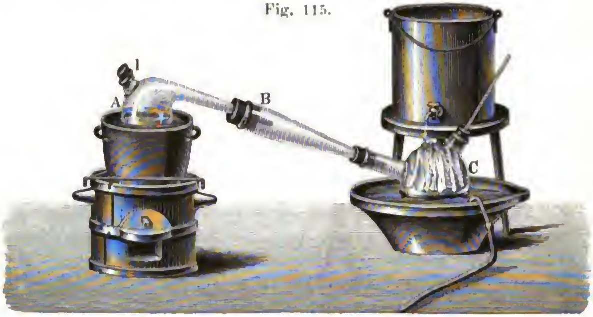
Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Broms im Kleinen dient der in Fig. 115 (a. f. S.) abgebildete Apparat. Darstellung des Broms im Kleinen.

16*

Die Retorte *A* enthält das Gemenge von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist. Der Retortenhals geht durch einen Stopfen in den Vorstoss *B*, und dieser ist an die, durch einen Strahl kalten Wassers abgekühlte Vorlage *C* angefügt. Die

Fig. 115.



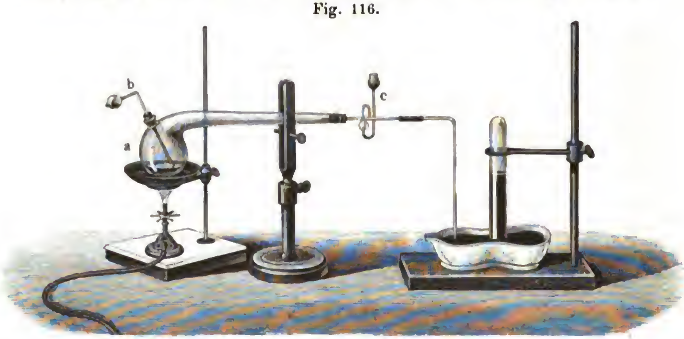
Retorte wird im Wasserbade erwärmt, und das Brom sammelt sich in *C* verdichtet an. Korkverschlüsse werden übrigens bei dieser Operation sehr stark angegriffen.

Darstellung von Bromwasserstoffgas.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 116 Anwendung finden.

In die Retorte *a* bringt man amorphen Phosphor und fügt eine unter rechtem Winkel gebogene, an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre *b* in den Tubulus der Retorte luftdicht ein, wie es der Holzstich versinnlicht. In der Kugel befindet sich Brom in einer concentrirten Lösung von Bromkalium aufgelöst. Dreht man diese Röhre direct um ihre Axe, dass das Brom in die Retorte gelangt, so kommt es mit dem Phosphor in Berührung und es ent-

Fig. 116.



wickelt sich, wenn die Mischung erwärmt wird, Bromwasserstoffgas, welches über Quecksilber aufgesammelt werden kann. Wird die Entwickelung schwächer,

so lässt man wieder etwas Brom in die Retorte fliessen u. s. f. Dem Uebelstande, dass unzersetztes Brom dem Gase sich beimischen kann, beugt man dadurch vor, dass man in den Retortenhals feuchten amorphen Phosphor bringt. Die Sicherheitsröhre *c* hat den Zweck, das Zurücksteigen des Quecksilbers bei schwächer werdender Gasentwickelung zu verhindern. Statt der Röhre *b* kann auch eine mit einem Glashahn versehene Kugeltropfröhre mit Brom in den Retortentubulus eingesetzt werden. Die Methode ist für einen Vorlesungsversuch geeignet, aber nicht sehr förderlich.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen davon in einen grossen leeren Glaskolben von weissem Glase, wobei sich derselbe sehr bald mit Bromdampf erfüllt. Lässt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke sehr bald eine schön orangerothe Färbung an. Um endlich zu zeigen, dass das Brom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässerige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem, freiem Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Aether, so nimmt derselbe das Brom auf, färbt sich daher orange und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann auch das Brom in den Brommetallen nachgewiesen werden. **Experimente.**

Jod.

Symbol J. Verbindungsgewicht = 127. Atomgewicht = 127. Molekulargewicht: JJ = 254. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 127. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 8·795 (berechnet), 8·65 (gefunden). Specif. Gewicht des festen Jods: 4·95 (Wasser = 1).

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es zuweilen sehr regelmässige Rhombenoctaëder. Es ist sehr weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; es schmilzt bei + 107° C., siedet bei + 180° C. und verwandelt sich in einen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das Jod ist daher sublimirbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnissmässig hohen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Es schmeckt scharf, färbt die Haut bräunlichgelb, wirkt giftig und ist in kleinen Dosen ein sehr wichtiges Heilmittel mit einer ganz besonderen Beziehung zum Drüsensystem. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $^1/_{7000}$. Die wässerige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, löst viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf. Eine Auflösung, welche in 30 Gramm Wasser 1·875 Gramm Jodkalium und 1·25 Gramm Jod enthält, ist bei den Aerzten unter dem Namen Lugol's Jodauflösung

Eigenschaften. **Das Jod ist sublimirbar,** **sehr giftig und namentlich auf das Drüsensystem wirkend.** **Jodlösung.**

bekannt. Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf, als reines Wasser. Die rein wässerige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich, ähnlich dem Chlorwasser, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur giebt Jod mit Wasser kein Hydrat.

Jodtinctur.

In Alkohol und Aether löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinctur und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Letzterer löst es mit höchst intensiver, schön violetter Farbe auf: diese Färbung tritt auch bei der geringsten Spur noch deutlich ein, und es wird dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll violetter Farbe,

In seinem chemischen Charakter verhält sich das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom. Doch sind seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer, als die der letztgenannten Elemente, und es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Chlorjod und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod, und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod, Brom und Chlor aus ihren Oxysäuren aus. Stärkemehl wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine grosse Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Vorkommen.

Vorkommen. Obgleich das Jod auf der Erde nur in geringen Mengen vorkommt, so gehört es doch zu den verbreitetsten Körpern. Es findet sich nämlich, meist an Metalle gebunden, theils vielleicht auch frei, Chlor und Brom begleitend, im Meerwasser und daher stammend in allen See- und Strandpflanzen, namentlich Fucusarten und anderen Algen, insbesondere auch dem irländischen Perl-Moos oder Carragheen: *Chondrus crispus*, und im Wurmmoose: *Helmintochorton*; ferner in Seethieren: dem Badeschwamm, Seekrebsen, Seesternen, vielen Fischen, auch in dem Thrane derselben, wie dem Leberthran: dem Thrane von mehreren Gadusarten, durch Auspressen der Leber dieser Thiere gewonnen. — Jod findet sich in den meisten sogenannten Soolquellen, auch hier Chlor und Brom begleitend und an Metalle gebunden, in sehr bemerkenswerther Menge, namentlich in der Adelheidsquelle in Oberbaiern und dem Mineralwasser von Hall in Oesterreich. Es wurde ferner nachgewiesen in mehreren Mineralien, so namentlich in einem Silbererze von Albarodon in Mexico, in einigen schlesischen Zinkerzen, im Phosphorit von Amberg in der Oberpfalz, ja sogar im Torf und in Steinkohlen. Nach neueren Untersuchungen schien es fast, als ob Spuren von

Jod überal. vorkämen; denn man wollte es im Regenwasser, im Brunnenwasser, in vielen Süsswasser- und Landpflanzen, in Flüssen, im Thierkörper, namentlich in der Milch und im Harne (ohne vorgängigen ärztlichen Gebrauch desselben), ja sogar in der atmosphärischen Luft gefunden haben; doch haben sich diese Angaben zum grossen Theile auf Irrthum zurückführen lassen. Jod wird bei ärztlichem Gebrauche sehr rasch ins Blut aufgenommen, und lässt sich daher sehr bald in allen Secreten und Excreten, namentlich im Harne, mit Leichtigkeit nachweisen.

Anwendung. Jod ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, namentlich gegen Kropf und Drüsenanschwellungen überhaupt, und spielt auch durch gewisse seiner Verbindungen in der Photographie eine sehr wichtige Rolle. Anwendung.

Darstellung. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar aus dem beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibenden Aschenrückstande, der in Schottland Kelp und in der Normandie Varek genannt wird, und früher aus diesen Ländern für die Sodagewinnung in den Handel gebracht wurde. Diese Asche enthält reichliche Mengen von Jodmetallen, namentlich Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium und es wird daraus Jod gewonnen, indem man dieselbe mit Wasser auslaugt, die Lösung bis zur Ausscheidung der schwerer löslichen Salze concentrirt, und in die das Jod als Jodnatrium und Jodkalium enthaltende Mutterlauge vorsichtig Chlorgas einleitet. Das Chlor setzt das Jod in Freiheit, welches sich in Gestalt eines schwarzen, pulverigen Niederschlags absetzt. Ein Ueberschuss des Chlors ist zu vermeiden, da sich sonst Chlorjod bildet. Ein anderes Verfahren besteht darin, die Varek-Mutterlauge mit Salpetersäure gelinde zu erwärmen: Darstellung.

$$2(HNO_6) + NaJ = NaNO_6 + NO_4 + 2\,HO + J,$$

oder: $$2(HN\Theta_3) + NaJ = NaN\Theta_3 + N\Theta_2 + H_2\Theta + J.$$

Die grösste Menge des in den Handel kommenden Jods wird in Cherbourg und Glasgow bereitet.

Geschichtliches. Das Jod wurde von Courtois in Paris 1811 in der Mutterlauge des Varek entdeckt, von Gay-Lussac aber als ein eigenthümliches Element erkannt. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes, von dem Griechischen ἰώδης, veilchenblau. Geschichtliches.

Verbindungen des Jods.

In seinen Verbindungen folgt das Jod genau dem Typus des Chlors und Broms. Die grösste Verwandtschaft zeigt es zum Wasserstoff und zu den Metallen. Verbindungen des Jods.

Jodwasserstoff.

Syn.: Jodwasserstoffsäure.

HJ	HJ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 128. Molekulargewicht = 128. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 64. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1): 4·435 (berechnet), 4·443 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Jod 99·22; Wasserstoff 0·78.

Eigenschaften.

Farbloses, stechend riechendes, sauer reagirendes, an der Luft dicke weisse Nebel ausstossendes Gas, in Wasser ausserordentlich löslich. Die gesättigte Lösung ist sehr stark sauer und raucht an der Luft. Die Jodwasserstoffsäure ist in allen ihren Beziehungen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausserordentlich ähnlich, und das Gas derselben auch ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit, und selbst zu einer festen, eisähnlichen Masse verdichtbar. Ausgezeichnet ist sie durch ihre sehr geringe Beständigkeit; nicht nur durch Chlor und Brom wird sie zersetzt, sondern auch durch die meisten Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; ihre wässerige Auflösung zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich, meist in wohlausgebildeten Krystallen aus.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt.

Darstellung.

Darstellung. Da die Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden. Man stellt sie daher auf ähnliche Weise dar wie die Bromwasserstoffsäure, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür: $J_3P + 6HO = H_3PO_6 + 3HJ$ oder $J_3P + 3H_2\Theta = H_3P\Theta_3 + 3HJ$, oder einfacher durch Erwärmen eines Gemenges von amorphem Phosphor, etwas Wasser und Jod. Die wässerige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in in Wasser vertheiltes Jod:

$$HS + J = HJ + S \text{ oder } H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Volumen-verhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Da das Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure = 64 ist, so besteht 1 Vol. Jodwasserstoffgas aus $\frac{1}{2}$ Vol. Joddampf und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, denn es ist:

$\frac{1}{2}$ Vol.	Wasserstoff	0·5 Gwthle.
$\frac{1}{2}$ „	Joddampf	63·5 „
1 Vol.	Jodwasserstoff . . .	64·0 Gwthle.

Es vereinigen sich demnach 1 Vol. Joddampf und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Jodwasserstoffgas ohne Condensation, und es fallen auch hier Verbindungsgewicht und specifisches Gewicht (Volumgewicht) zusammen. Graphisch:

$$\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}J\\127\end{matrix}} \text{ geben } \boxed{\begin{matrix}JH\\128\end{matrix}}$$

1 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Oxysäuren des Jods.

Oxysäuren des Jods. Bis jetzt kennt man zwei Oxyjodwasserstoffsäuren, und zwar:

$HJO_6 = HJ\Theta_3$ Jodsäure
$HJO_8 = HJ\Theta_4$ Ueberjodsäure,

ein Unterjodsäure genanntes, der Unterchlorsäure analoges Anhydrid: JO_4 oder $J\Theta_2$ ist noch problematisch.

Jodsäure.

HJO_6 oder HO, JO_5	$HJ\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 176. Molekulargewicht = 176. Proc. Zusammensetzung: Jod 72·16, Sauerstoff 27·27, Wasserstoff 0·57.

Formel des Anhydrids: JO_5 oder $J_2\Theta_5$.

Eigenschaften.

Weisse, durchscheinende Krystalle, sechsseitige Tafeln darstellend, von schwachem, jodähnlichem Geruch, sehr saurem und herbem Geschmack, in Wasser leicht löslich und in wässeriger Lösung Lackmus anfänglich röthend, dann entfärbend. Ueber 100° C. erhitzt, verliert die Jodsäure Wasser und verwandelt sich in das Anhydrid: JO_5 oder $J_2\Theta_5$ (denn $HJO_6 = JO_5 + HO$ oder $2HJ\Theta_3 = J_2\Theta_5 + H_2\Theta$), eine feste weisse Masse, welche bei stärkerem Erhitzen schmilzt und in Joddampf und Sauerstoff zerfällt. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organischen Substanzen und mit gewissen fein zertheilten Metallen, verpufft die Jodsäure beim Erwärmen, und wird überhaupt durch die meisten Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff u. a. m. reducirt. Durch Chlor und Brom dagegen erleidet sie keine Veränderung. Die jodsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen analog den chlorsauren, geben beim Erhitzen Sauerstoff aus unter Hinterlassung von Jodmetall, und wirken energisch oxydirend auf brennbare Körper ein, beim Erwärmen zuweilen damit verpuffend.

Darstellung.

Darstellung. Jodsäure erhält man durch Behandlung von Jod mit möglichst concentrirter Salpetersäure, oder einem Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium; auch durch Zerlegung des jodsauren Kaliums, welches man in ganz analoger Weise erhält, wie das chlorsaure und bromsaure Kalium, mittelst Chlorbaryums, wodurch jodsaures Baryum entsteht, das man durch Schwefelsäure zersetzt, kann Jodsäure erhalten werden. Jodsaures Kalium und Chlorbaryum geben nämlich jodsaures Baryum, welches niederfällt, und Chlorkalium, welches gelöst bleibt; jodsaures Baryum und Schwefelsäure geben schwefelsaures Baryum und Jodsäure:

$$KJO_6 + BaCl = BaJO_6 + KCl,$$

oder: $$2KJΘ_3 + BaCl_2 = Ba2JΘ_3 + 2KCl$$

und

$$2BaJO_6 + H_2S_2O_8 = Ba_2S_2O_8 + 2HJO_6,$$

oder: $$Ba2JΘ_3 + H_2SΘ_4 = BaSΘ_4 + 2HJO_3.$$

Jodsäure bildet sich ferner, wenn überschüssiges Chlor auf Jod bei Gegenwart von Wasser einwirkt:

$$J + 5Cl + 6HO = 5HCl + HJO_6,$$

oder: $$J + 5Cl + 3H_2Θ_2 = 5HCl + HJΘ_3.$$

Endlich erhält man jodsaures Kalium durch Einwirkung von einfach Chlorjod auf chlorsaures Kalium. Man leitet in kalt gehaltenes Wasser, welches Jod suspendirt enthält, Chlorgas bis zur vollständigen Auflösung des Jods und fügt zu dieser Auflösung von einfach Chlorjod 1 Mol. festes chlorsaures Kalium auf 1 At. gelösten Jods; man erwärmt, wobei die Reaction unter reichlicher Chlorentwickelung nach der Gleichung:

$$KClO_6 + JCl = KJO_6 + 2Cl,$$

oder: $$KClΘ_3 + JCl = KJΘ_3 + 2Cl$$

erfolgt. Aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten jodsaures Kalium vollkommen rein aus.

Ueberjodsäure.

HJO_8 oder HO, JO_7	$HJΘ_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- u. Molekulargewicht = 192. Proc. Zusammensetzung: Jod 66·14; Sauerstoff 33·33; Wasserstoff 0·53.

Eigenschaften.

Mit vier Verbindungsgewichten (oder 2 Mol.) Krystallwasser (?) in farblosen, zerfliesslichen rhomboidalen Prismen krystallisirend, bei 130° C. schmelzend, stärker erhitzt ihr Wasser, dann zwei Verbindungsgewichte oder 1 At. Sauerstoff verlierend, wodurch sie in Jodsäure übergeht, die in

noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Die Ueberjodsäure ist in Wasser ausnehmend löslich, daher zerfliesslich; auch in Alkohol und Aether löst sie sich. Die wässerige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen nicht, wohl aber bei starkem Abdampfen.

Sie wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydirend, und wird durch gewisse Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reducirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich.

Darstellung. Man erhält Ueberjodsäure aus dem überjodsauren Natrium durch Verwandlung desselben zuerst in überjodsaures Silber, und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches basisches überjodsaures Silber, und in freie Ueberjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natrium erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine, mit kohlensaurem Natrium versetzte, siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Darstellung.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom. Soweit diese Verbindungen gekannt sind, verhalten sie sich ähnlich den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Der sogenannte Jodstickstoff dagegen besitzt eine vom Chlorstickstoff, wie es scheint, abweichende Zusammensetzung; er enthält nämlich ausser Jod und Stickstoff auch Wasserstoff, und ist wahrscheinlich eine Verbindung von NJ_3 mit NH_3, von Jodstickstoff sonach mit Ammoniak, NJ_3, NH_3. Es ist ein schwarzer, pulverförmiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die leiseste Berührung, ja häufig sogar ohne eine solche, von selbst mit grosser Gewalt detonirt. Man erhält ihn durch Behandlung von feingepulvertem Jod mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, oder durch Vermischen einer weingeistigen Jodlösung mit überschüssigem Ammoniak und Wasser. Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Von sonstigen Verbindungen des Jods erwähnen wir hier das Einfach-Chlorjod, JCl, eine braune Flüssigkeit, das Dreifach-Chlorjod, JCl_3, durch längeres Einleiten von Chlor in die vorgenannte Verbindung erhalten, pomeranzengelbe bei + 25° C. schmelzende Krystalle, und das Vierfach-Chlorjod, JCl_4, rothe octaëdrische Krystalle; dann von den Verbindungen mit Schwefel den Dreifach-Jodschwefel, J_3S oder J_6S, und das Joddisulfid, JS_2 oder JS, beide krystallisirte Verbindungen. Auch Verbindungen des Jods mit Selen sind dargestellt, so namentlich das Jodür, Se_2J oder SeJ und das Jodid, Se_3J_4 oder Se_3J_8.

Chemische Technik und Experimente.

Um Jod im Kleinen darzustellen, kann der zur Darstellung des Broms dienende Apparat Fig. 115 (S. 244) Anwendung finden. Man erwärmt in der Retorte ein Darstellung von Jod im Kleinen.

inniges Gemenge von Jodnatrium, oder Jodkalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Das Jod verdichtet sich im Vorstosse und in der Vorlage in Krystallen.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche bei der Destillation des Jods stattfinden, versinnlicht man am besten in folgender Weise: In die geräumige Retorte, Fig. 117, bringt man eine kleine Quantität Jod, legt eine Vorlage an, und erwärmt mittelst des Gasofens oder mittelst Kohlenfeuer. Bald färbt sich die Retorte von Joddampf violett; verstärkt man nun die Hitze, so werden die

Fig. 117.



Joddämpfe immer dichter und dunkler, das Jod schmilzt, beginnt zu sieden, und es wirbelt der Joddampf wolkenartig in den Retortenhals herab, hier zu sehr schönen langen, blätterförmigen Krystallen sich verdichtend. Setzt man das Erhitzen lange genug fort, so erscheint der Retortenbauch am Ende des Versuches ganz leer und farblos.

Darstellung von Jodwasserstoff.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases bringt man in eine, mit Glasstöpsel versehene, tubulirte Retorte eine genügende Menge amorphen Phosphors,

Fig. 118.



bedeckt mit einer geringen Schicht Wasser und fügt Jod hinzu, während man schwach erwärmt.

Den ganzen Apparat veranschaulicht Fig. 118.

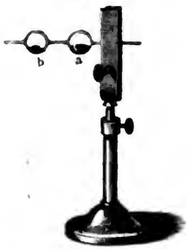
Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem zersetzt wird. Man muss es daher in einer trockenen, leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

Um wässerige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes Jod allmählich einträgt; wird die Reaction sehr lebhaft, so kühlt man ab und fügt in dem Maasse, als die Einwirkung sich dann verlangsamt, ausser Jod nach und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, bis die Säure die gewünschte Concentration erreicht hat. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1·56 specif. Gew. Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltrirt, und der überschüssige Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme verdunstet.

Darstellung von Jodstickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodirt, wie der Chlorstickstoff, und da man auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparats viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität mancher Verbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und giebt je 30 bis 36 Centigramm desselben auf ebenso viele Uhrgläser, auf welchen man es mit concentrirtem Ammoniakliquor übergiesst. Nach etwa $\frac{1}{2}$stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Filter, wäscht ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, lässt gut abtropfen, und zerreisst die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz auf einmal explodirt. Man lässt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung auf Backsteinen oder Gypsplatten trocknen, wo dann die Explosion gewöhnlich von selbst erfolgt; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einem Holzstabe etwas reibt.

Fig. 119.



Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelröhre Fig. 119, enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaction stattfindet und sich das Quecksilber in schön rothes Quecksilberjodid verwandelt.

Fluor.

Symbol F. Verbindungsgewicht = 19. Atomgewicht = 19. Molekulargewicht: FF = 38?

Die Eigenschaften des Fluors sind kaum gekannt, da alle Versuche, es zu isoliren, nur so viel ergaben, dass es ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Körper sei, welcher Metalle und Glas heftig angreift.

Verbindungen des Fluors.

Verbindungen des Fluors.

Das Fluor scheint zum Wasserstoffe und zu den Metallen die stärkste Affinität zu besitzen, und verhält sich hierin analog dem Chlor, Brom

Eine Sauerstoffverbindung des Fluors ist nicht bekannt.

und Jod. Eine Sauerstoffverbindung desselben ist nicht bekannt. Wir werden hier nur die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff näher ins Auge fassen.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

HF	HF
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 20. Molekulargewicht = 20. Specif. Gewicht der liquiden 0·9879 bei 12·7°. Proc. Zusammensetzung: Fluor 95·05, Wasserstoff 4·95.

Eigenschaften.

Die Flusssäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt, an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weisse Dämpfe ausstösst, und mit einer sehr geringen Menge Wasser schon eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei + 30° C. siedende Flüssigkeit von 1·061 specif. Gewicht bildet. Ihre Dämpfe besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeathmet sehr nachtheilig; wunde, der Oberhaupt beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die liquide Säure ist eine äusserst gefährliche Substanz, bei 19·4° C. siedend und bei — 34° C. noch flüssig. Auf die Haut gebracht, erregt sie lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen. Würde eine grössere Oberfläche des Körpers mit concentrirter Säure in Contact gebracht, so könnte der Tod die Folge sein, gerade so gut, wie in Folge von ausgedehnteren Brandwunden der Tod leicht eintritt. Die Flusssäure ist daher eine der gefährlichsten, und nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Substanzen.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Ihre bemerkenswertheste Eigenschaft ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas, sowie zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefässen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, nach allen Verhältnissen mischbar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Wasserstoffsäuren.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von feingepulvertem Flussspath: Fluorcalcium, mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei, mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei

der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure: $2\,CaF + H_2S_2O_8 = Ca_2S_2O_8 + 2\,HF$ oder $\text{Ca}F_2 + H_2S\Theta_4 = \text{Ca}S\Theta_4 + 2\,HF$.

Volumenverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren schliesst man, dass 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure aus $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung gebildet werde, und dass sonach 1 Vol. Fluorgas und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Fluorwasserstoffgas zusammentreten. Nach der Analogie des Chlors, Broms und Jods fiele auch beim Fluor Verbindungsgewicht und Volumgewicht (specifisches Gewicht) zusammen; da aber die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases noch nicht gekannt ist, so lässt sich dieses Volumenverhältniss vorläufig nicht auf experimentellem Wege nachweisen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Schon 1670 war Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre; während Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure vorzugsweise durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt wurden. Versuche, das reine Fluor zu gewinnen, wurden von verschiedenen Chemikern, zuletzt von Prat unternommen.

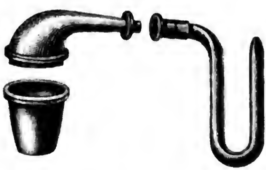
Chemische Technik und Experimente.

Apparate zur Flusssäurebereitung.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind und gewöhnlich die in Fig. 120 abgebildete Form besitzen.

Die Retorte ist aus zwei auf einander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliesst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, das an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Fig. 120.

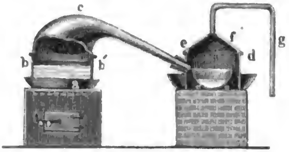


Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flussspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgiebt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade. Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Silber, Gold oder Gutta percha, welches durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel aus Metall oder Gutta percha genau verschlossen wird. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Flusssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 121 abgebildeten Apparates von H. **Briegleb** wird dieser Uebelstand vermieden, und man erhält chemisch reine Flusssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *b b'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus *e*, in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohr *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, dass die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauche des Apparates werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Fig. 121.



Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirniss (man erhält selben durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt, 1 Thl. Wachs und Zusatz von etwas Terpentinöl; auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl) und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnissüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel, oder eine dergleichen Schale, in welcher sich ein Gemisch von feingepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass der Firniss nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firniss mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt. Auch ein einfacher Wachsüberzug genügt übrigens.

Phosphor.

Symbol P. Verbindungsgewicht = 31. Atomgewicht P = 31. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes bei 1040° C., Wasserstoff = 1): PP = 62. Molekulargewicht PPPP = 124. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 4·294. Specif. Gewicht des festen, des gewöhnlichen Phosphors: 1·826; des rothen: 2·10 (Wasser = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 67). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie auffallender oft kaum Körper von verschiedener Natur, verschiedene Elemente

darbieten. Wenn daher die Eigenschaften des Phosphors geschildert werden sollen, so müssen die allotropischen Modificationen desselben, vor Allem der gewöhnliche Phosphor, und der rothe oder sogenannte amorphe Phosphor, auseinander gehalten werden.

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

A. Gewöhnlicher Phosphor. Bei mittlerer Temperatur stellt derselbe einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden und unangenehm knoblauchähnlich riechenden festen Körper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird er bis auf + 44° C. erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290° C. in einer Retorte, sonach bei Luftabschluss erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Wird er dagegen bei Luftzutritt nur etwa bis + 60° C. erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorsäureanhydrid. Der gewöhnliche Phosphor gehört überhaupt zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blosses Reiben desselben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dass man auf die Oberfläche des unter Wasser geschmolzenen reines Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt er ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zertheilter entzündet sich zuweilen von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Dieser leichten Entzündlichkeit, sowie überhaupt seiner hohen Oxydationsfähigkeit wegen, bewahrt man ihn stets unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, auf. Er ist um so mehr ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper, als die Brandwunden, die er erzeugt, sehr schmerzhaft sind und meist in bösartige Eiterung übergehen. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Er leuchtet im Dunkeln.

Langsame Verbrennung des Phosphors.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeitlang leuchtend: der Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt (φως, Licht, und φόϱος, Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydirt sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden, und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung. Die Natur des Rauches, der den bei mittlerer Temperatur sich oxydirenden Phosphor umgiebt, ist noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt.

Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grossen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer

Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch sehr merkwürdige Eigenschaften, namentlich einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von den Oxydationsproducten des Phosphors herrührt, — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt“ (siehe Ozon).

Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man ihn mit Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Theil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich; dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff. Wird seine Lösung in letzterem Lösungsmittel auf Papier verdunsten gelassen, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren; Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Ertheilt der Wasserstoffflamme smaragdgrüne Färbung und ist ein heftiges Gift.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt er eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

Rother Phosphor.

B. Rother, amorpher Phosphor. Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rein roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet er, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer, seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr 250° C. erhält, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über + 300° C. erhitzt. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotropische Modification, den sogenannten rothen Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Grosse Differenz seiner Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Phosphors.

Der rothe Phosphor stellt ein tief roth gefärbtes, amorphes Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen, besitzt ein etwas höheres specifisches Gewicht als der gewöhnliche, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa + 200° C. an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phos-

phors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und **nicht giftig**. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sich mehr oder minder leicht, und verbrennt mit oder ohne Explosion. Auch der rothe Phosphor kann krystallisirt erhalten werden, und zwar durch anhaltendes Erhitzen auf + 360° C. in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleeren, zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei höherer Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in Krystallen aus. Dieselben stellen stark metallglänzende, schwarze, wenn dünn, gelbrothes Licht durchlassende Rhomboëder dar.

Der rothe Phosphor ist nicht giftig.

Wird der rothe Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf + 260° C. erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen.

Durch Erhitzen bis auf + 260° C. verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Da sonach diese beiden allotropischen Modificationen in einander übergeführt werden können, ohne alle Gewichtsveränderung und bei Ausschluss aller Affinitätswirkungen; da ferner bei aller Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Modificationen, dieselben doch absolut identische Verbindungen geben, so kann man den Grund der Verschiedenheiten nur in **molekularen** Veränderungen suchen, d. h. man ist genöthigt, anzunehmen, dass unter der Einwirkung des Lichtes, der Wärme etc. die Moleküle des Phosphors sich anders zu lagern vermögen, und durch diese verschiedene Lagerung der Moleküle die Differenz der Eigenschaften bedingt sei.

Durch chemische Einwirkung kann eine dem rothen Phosphor ähnliche allotropische Modification erhalten werden. Erwärmt man gewöhnlichen Phosphor ganz gelinde und fügt eine Spur von Jod hinzu, so findet Feuererscheinung statt, indem sich eine der zugefügten Menge Jod entsprechende Menge Jodphosphor bildet; der Rest des Phosphors ist aber nun in eine schwarze, harte, zu einem rothen Pulver zerreibliche Masse verwandelt. So dargestellt, ist er ebenfalls amorph, verflüchtigt sich erhitzt, ohne zu schmelzen, und kann unverändert destillirt werden.

Auch in einer **schwarzen** allotropischen Modification kann der Phosphor auftreten; man erhält dieselbe zuweilen, wenn geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen wird; auch durch Einwirkung des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste auf dem gewöhnlichen Phosphor entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt. Durch längere Einwirkung von Ammoniak wird der gewöhnliche Phosphor ebenfalls schwarz und spröde.

Schwarzer Phosphor.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht; wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsaurer Salze, die in der Natur sehr verbreitet sind. Namentlich reichlich finden sie sich im Thierorganismus, in welchem die Knochen zu ²/₃ aus phosphorsauren Salzen bestehen.

Vorkommen.

Darstellung.

Darstellung. Der gewöhnliche Phosphor wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar benutzt man zu seiner Darstellung gebrannte Knochen, die ein Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk darstellen. Mittelst Schwefelsäure wird die Phosphorsäure abgeschieden und letztere, mit gepulverter Kohle innig gemengt und getrocknet, aus Steinzeug- oder Thonretorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure ihren Sauerstoff und bildet damit Kohlenoxydgas, während der Phosphor überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird. Er wird, in Stangenformen gegossen, in den Handel gebracht. Auch der amorphe Phosphor wird gegenwärtig fabrikmässig bereitet.

Anwendung.

Anwendung. Der gewöhnliche Phosphor findet zur Bereitung der Streichzündhölzchen und als Rattengift Anwendung, ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Zur Darstellung mancher der letzteren, wie der Schwefelverbindungen des Phosphors, sowie zur Darstellung der Jod- und Bromwasserstoffsäure, und gewisser organischer Verbindungen, endlich zur Fabrikation der schwedischen Streichfeuerzeuge wird der amorphe Phosphor benutzt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Chemiker in Hamburg, um das Jahr 1669 entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harne gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst Gahn und Scheele ermittelten, dass er ein Hauptbestandtheil der Knochen sei und lehrten ihn aus diesen darstellen.

In toxicologischer Beziehung ist es wichtig zu wissen, dass der Phosphor zuweilen arsenikhaltig ist.

Phosphor und Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Oxyde des Phosphors, als solche darstellbar, sind zwei bekannt, nämlich:

$$PO_3 = P_2\Theta_3 \text{ Phosphorigsäureanhydrid,}$$
$$PO_5 = P_2\Theta_5 \text{ Phosphorsäureanhydrid.}$$

Ausserdem kommen hier die Oxysäuren des Phosphors: Unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und die Phosphorsäuren in Betracht. Wir beginnen mit dem directen Verbrennungsproducte des Phosphors.

Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.

PO_5 Verbindungsgewichtsformel. $P_2\Theta_5$ Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 71. Molekulargewicht = 142. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 44·44, Sauerstoff 55·56.

Weisse, schneeähnliche, flockig lockere Masse, welche sich leicht zusammenballen lässt, an der Luft begierig Wasser anzieht, dabei zu einer stark sauren Flüssigkeit zerfliesst, und in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, dem ähnlich, wie es rothglühendes Eisen in Wasser getaucht veranlasst; es findet also bei der chemischen Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit Wasser beträchtliche Wärmeentwickelung statt. Es ist ziemlich leicht flüchtig, und lässt sich schon bei der Hitze einer gewöhnlichen Weingeistlampe sublimiren. Eigenschaften.

Darstellung. Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener, atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weissen, schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefässes ab und muss so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt, und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden. Darstellung.

Phosphorsäuren.

Die Lehre von den Phosphorsäuren ist ziemlich verwickelter Natur, und nirgends erscheint es so nöthig, Hypothese und Thatsache, wechselnde Theorien und bleibende factische Verhältnisse auseinanderzuhalten wie hier. Phosphorsäuren.

Fassen wir nun zunächst nur letztere ins Auge, so lehrt die Erfahrung Folgendes:

Wenn man Phosphor in Salpetersäure auflöst, wobei Oxydation desselben stattfindet, und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt eine stark sauer schmeckende Flüssigkeit im Rückstande, aus welcher sich unter Umständen vier- und sechsseitige, geschobene Prismen ausscheiden. Analysirt man diese Säure, so findet man sie der Formel: H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$ entsprechend zusammengesetzt, und beobachtet bei weiterem Studium derselben, dass diese Säure drei Reihen von Salzen bilden kann, indem nämlich Salze derselben darstellbar sind, in welchen alle 3, solche, in welchen nur 2, und solche endlich, in welchen nur 1 Verbindungs- oder Atomgewicht Wasserstoff durch Metalle ersetzt erscheinen. Diese Säure nennt man daher Dreibasische Phosphorsäure.

Dreibasische Phosphorsäure: H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$.
Die Formel ihrer Salze ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen . . . . M_3PO_8, HM_2PO_8, H_2MPO_8,
oder $M_3P\Theta_4$, $HM_2P\Theta_4$, $H_2MP\Theta_4$.

Ebendieselbe Säure kann durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, und auf mehrfache andere Weise erhalten werden.

Zweibasische Phosphorsäure.

Wird die dreibasische Phosphorsäure über 200° C. erhitzt, so geht Wasser fort und man erhält eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, welche eine constante Zusammensetzung besitzt und bei der Analyse Zahlen liefert, die zur Formel H_2PO_7 oder $H_4P_2\Theta_7$ führen. Diese Säure enthält nach der älteren Verbindungsgewichtsformel, wie man sieht, nur 2 Verbindungsgewichte Wasserstoff; sie liefert wirklich auch nur zwei Reihen von Salzen, solche mit 2 und solche mit 1 Verbindungs- oder mit 4 und 2 Atomgewicht Metall. Man nennt diese Säure daher

Zweibasische Phosphorsäure: H_2PO_7 oder $H_4P_2\Theta_7$,
und die allgemeine Formel ihrer Salze ist, wenn man mit M ein beliebiges Metall bezeichnet . . . . M_2PO_7, $HMPO_7$.
oder $M_4P_2\Theta_7$, $H_2M_2P_2\Theta_7$.

Auch diese Säure kann noch auf andere Weise erhalten werden.

Einbasische Phosphorsäure.

Erhitzt man die zweibasische Säure bis zur schwachen Rothgluth, so geht abermals Wasser fort, und es bleibt eine farblose, syrupartige Masse zurück. Dieselbe analysirt, erweist sich der Formel HPO_6 oder $HP\Theta_3$ entsprechend zusammengesetzt, enthält demgemäss nur 1 Verbindungs- resp. Atomgewicht Wasserstoff, und kann demnach nur eine Reihe von Salzen bilden. Diese Säure nennen wir daher

Einbasische Phosphorsäure: HPO_6 oder $HP\Theta_3$,
und schreiben die allgemeine Formel ihrer Salze . . . . MPO_6 oder $MP\Theta_3$.

Sowie wir die dreibasische Phosphorsäure durch Austritt von 1 Verbindungsgewicht Wasser (HO) in die zweibasische, und diese unter Austritt von abermals 1 Verbindungsgewicht Wasser in die einbasische übergehen sehen, so beobachten wir umgekehrt, dass Phosphorsäureanhydrid unter Aufnahme von 1 Verbindungsgewicht Wasser sich in die einbasische Phosphorsäure, diese unter Aufnahme von 1 Verbindungsgewicht Wasser in die zweibasische und letztere endlich unter Aufnahme von 1 Verbindungsgewicht Wasser in die dreibasische Phosphorsäure verwandelt.

Alle diese Verhältnisse sind wohlconstatirte Thatsachen, und es liegt in ihnen durchaus nichts Hypothetisches. Ebenso ist es Thatsache, dass

die verschiedenen Arten der Phosphorsäuren, bei grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften im Allgemeinen, sich durch ihr Verhalten zu gewissen Reagentien nicht unwesentlich unterscheiden.

Hydrat-Theorie der Phosphorsäuren.

Wir haben bereits weiter oben die Gründe auseinandergesetzt, welche die älteren Chemiker bestimmt haben, die Säuren als Verbindungen der sauren Oxyde: der Anhydride, mit Wasser anzusehen, und demgemäss sogenannte wasserfreie Säuren und Säurehydrate zu unterscheiden. Diese Theorie, auf die Phosphorsäuren angewandt, liesse dieselben als Verbindungen des Phosphorsäureanhydrids: PO_5 mit 1, 2 und 3 Verbindungsgewichten Hydratwasser erscheinen, und es wären demgemäss die rationellen Formeln dieser Säuren:

$HO\ PO_5$ einbasische Phosphorsäure
$2HO, PO_5$ zweibasische "
$3HO, PO_5$ dreibasische "

in welchen Formeln die HO, 2HO und 3HO ausdrücken, dass die Salze der einbasischen Phosphorsäure durch Vertretung von HO durch MO (M ein Metall), jene der zweibasischen durch Vertretung von 1 oder 2HO durch 1 oder 2MO, endlich die Salze der dreibasischen durch Vertretung von 1, 2 oder 3HO durch 1, 2 oder 3MO entstehen.

Dieselbe ist hypothetisch.

War es auch nur eine Hypothese, dass in den verschiedenen Phosphorsäuren die Verbindung PO_5 als solche, mit Wasser noch als solchem verbunden sei, so erklärte diese Annahme gerade bei den Phosphorsäuren die Verhältnisse derselben in sehr befriedigender Weise, während unter Anwendung der atomistisch-molekularen Formulirung die Pyrophosphorsäure als vierbasische Säure erscheint, wodurch sie in der Reihe der Phosphorsäuren eine ganz anomale Stellung einnimmt.

a. Einbasische Phosphorsäure.

Metaphosphorsäure.

HPO_6	HO, PO_5	HPO_3
Empirische	Hydrat-	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewichtsformel.		

Verbindungs- und Molekulargewicht = 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38·75, Sauerstoff 60·00, Wasserstoff 1·25.

Eigenschaften.

So wie sie gewöhnlich in den Handel kommt: farblose glasige, oder eisähnliche, durchsichtige Masse, in Wasser sich lösend, von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. In der Rothgluth verdampfend. Wird wegen ihrer eis- oder glasähnlichen Beschaffenheit auch wohl glasige Phosphorsäure oder *Acidum phosphoricum glaciale* genannt. Es scheint aber, als wenn diese Beschaffenheit der reinen Metaphosphorsäure nicht zukäme, sondern durch Verunreinigung mit geringen Mengen von Kalk und Magnesia bedingt wäre. Durch Oxydation von Phosphor

mittelst Salpetersäure erhält man sie stets als dicken, auch beim Erhitzen bis zur Rothgluth und nachheriges Erkalten nicht erstarrenden, zähen, farblosen Syrup.

Salpetersaures Silber und Baryt bewirken weisse Fällung. Albumin wird gefällt.

Die Auflösung der Salze der einbasischen Phosphorsäure wird durch salpetersaures Silber und Barytwasser weiss gefällt, und die Auflösung der Säure fällt Albuminlösungen. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie bereits enthält, zusammengebracht, verwandelt sich in die dreibasische H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$; mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie die zweibasische H_2PO_7 oder $H_4P_2\Theta_7$.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält sie durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure, wobei er, unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen von Untersalpetersäure, in Phosphorsäure übergeht. Man destillirt, wenn die Oxydation beendigt ist, die Salpetersäure ab, dampft den syrupdicken Rückstand der Retorte in einer Platinschale weiter ein und erhitzt ihn bis zur Rothgluth.

b. Pyrophosphorsäure.

H_2PO_7 $2HO, PO_5$	$H_4P_2\Theta_7$
Empirische Hydrat-Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 89. Molekulargewicht = 178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34·83, Sauerstoff 62·93, Wasserstoff 2·24.

Eigenschaften.

Die Pyrophosphorsäure stellt eine sehr saure, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, salpetersaures Silber einen weissen (Ag_2PO_7 oder $Ag_4P_2\Theta_7$); die Säure fällt Albuminlösungen nicht.

Barytwasser und Albumin bewirken keine Fällung.

Die wässerige Lösung dieser Säure, auch die verdünnte, verändert sich durch Wasserbindung bei gewöhnlicher Temperatur Jahre hindurch nicht, beim Erhitzen aber nimmt sie noch ein Verbindungsgewicht Wasser auf und verwandelt sich in dreibasische Phosphorsäure. — Die pyrophosphorsauren Salze, mit überschüssiger Basis geschmolzen, verwandeln sich ebenfalls in dreibasische Salze.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Pyrophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure bis zu 417° C., wobei sie ihr drittes Verbindungsgewicht Wasser verliert und zu Pyrophosphorsäure wird. Aus dem pyrophosphorsauren Natrium, Na_2PO_7 oder $N_4P_2\Theta_7$, erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleisalz daraus pyrophosphorsaures Blei darstellt, und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$Pb_2PO_7 + 2HS = 2PbS + H_2PO_7,$$

oder:

$$Pb_2P_2\Theta_7 + 2H_2S = 2PbS + H_4P_2\Theta_7.$$

c. Dreibasische Phosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.

H_3PO_8 $3HO, PO_5$	$H_3P\Theta_4$
Empirische Hydrat-Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31·63, Sauerstoff 65·31, Wasserstoff 3·06.

Eigenschaften.

Die wässerige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupconsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser, und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt. Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure; allein da sie weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen aus. Sie kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige geschobene Prismen. Wird ihrer Auflösung in Wasser von bekanntem Wassergehalte, soviel Wasser durch Abdampfen entzogen, dass der restirende Rückstand genau die der Formel H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$ entsprechende Zusammensetzung zeigt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht, und giebt auch mit Barytwasser keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Sie bildet drei Reihen von Salzen.

Salpetersaures Silber giebt einen gelben Niederschlag, Barytwasser und Albumin keinen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; geglüht verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber verflüchtigt sich bei Rothgluth als solche.

Darstellung.

Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure gewinnt man auf verschiedene Weise. Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und, nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors, die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt diese Phosphorsäure im Rückstande. Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium, und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser

aufgenommen, und abermals bis auf etwa 320° C. erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem Calcium, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut, einen grossen Reichthum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen vorwiegenden Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet. Im Mineralreiche endlich sind phosphorsäurehaltige Mineralien sehr häufig, aber wenige derselben, wie der Apatit, Wawellit, Osteolith u. m. a. enthalten grössere Mengen von Phosphorsäure an Basen gebunden.

Phosphorige Säure.

H_3PO_6	$3HO, PO_3$	$H_3P\Theta_3$
Empirische	Hydrat-	
Verbindungsgewichtsformel.		Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 82. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 37·81, Sauerstoff 58·53, Wasserstoff 3·66.

Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reductionsmittel und giftig.

Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, die auch in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie kein Wasser, sondern setzt sich in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

$$4(H_3PO_6) = 3(H_3PO_8) + H_3P,$$

oder:

$$4(H_3P\Theta_3) = 3(H_3P\Theta_4) + H_3P.$$

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie ist giftig.

Sie enthält, wie obige Formeln lehren, ebenfalls drei Verbindungs- resp. Atomgewichte Wasserstoff, von denen aber nur zwei durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht vertreten werden können; ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in phosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man sie durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser: $Cl_3P + 6HO = 3HCl + H_3PO_6$ oder $Cl_3P + 3H_2\Theta = 3HCl + H_3P\Theta_3$. Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich phosphorige Säure, die in Tropfen abfliesst, und aufgesammelt werden kann.

Anhydrid der phosphorigen Säure. Wasserfreie phosphorige Säure, PO_3 oder $P_2\Theta_3$. Diese Verbindung stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse von knoblauchähnlichem Geruche dar, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Anhydrid der phosphorigen Säure.

Man erhält sie, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft im langsamen Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird.

Unterphosphorige Säure.

H_3PO_4	$3HO, PO$	$H_3P\Theta_2$
Empirische	Hydrat-	
Verbindungsgewichtsformel.		Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 66. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 46·97, Sauerstoff 48·48, Wasserstoff 4·85.

Ist nur als sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit bekannt, die beim Erhitzen in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird: Eigenschaften.

$$2(H_3PO_4) = H_3P + H_3PO_8,$$

oder:

$$2(H_3P\Theta_2) = H_3P + H_3P\Theta_4.$$

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalloxyden regulinisches Metall ausscheidet, indem sie Sauerstoff aufnimmt. Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Ihre Salze enthalten meist 1 Verbindungsgewicht Metall und 2 Verbindungsgewichte resp. Atomgewichte Wasserstoff. Beim Kochen mit Kalihydrat in wässeriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas, und verwandeln sich in dreibasich-phosphorsaure Salze.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz, unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas. Darstellung.

Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure und ihre Salze finden sich in der Natur nicht.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Phosphors lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen: Experimente mit Phosphor.

1. **Destillation des Phosphors.** Dieselbe wird in dem Apparate Fig. 120 vorgenommen. In die kleine Glasretorte *A* bringt man etwas Phosphor, und steckt den Retortenhals in eine weite U-förmige Röhre *abc*, die zum Theil

Fig. 120.

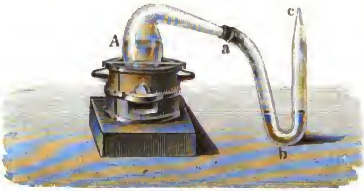


Fig. 121.



mit Wasser derart gefüllt ist, dass das Innere der Retorte von der äusseren Luft abgesperrt ist. Man erhitzt hierauf die Retorte sehr vorsichtig, wobei zuerst die atmosphärische Luft entweicht, bald aber auch der Phosphor zu sieden anfängt und überdestillirt. Er sammelt sich unter dem Wasser der U-Röhre in Tropfen an. Um nach beendigter Destillation das Zurücksteigen des Wassers in der Retorte zu verhüten, was ein Zerspringen der letzteren veranlassen würde, hat man dahin zu sehen, dass der Schenkel *a* des Rohres *abc* gross genug ist, um alles Wasser aufzunehmen, wo dann die Luft durch das Wasser in die Retorte tritt, wenn ein Zurücksteigen stattfindet. Die Röhre *abc* dient sonach zugleich als Sicherheitsröhre. — 2. **Verbrennung des Phosphors.** Sie wird zweckmässig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Die gebildete wasserfreie Phosphorsäure sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 121). 3. **Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens desselben in einer unglasirten Reibschale.** 4. **Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas.** Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in einen Kolben, giebt Wasser darauf, erwärmt bis zum Schmelzen des Phosphors, und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 122).

Fig. 122.



Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulkanisirten Kautschuks angepasst ist. Glasröhren springen nämlich, wenn sie mit dem brennenden Phosphor in Berührung kommen, unfehlbar. Statt dieses Experimentes

Fig. 123.

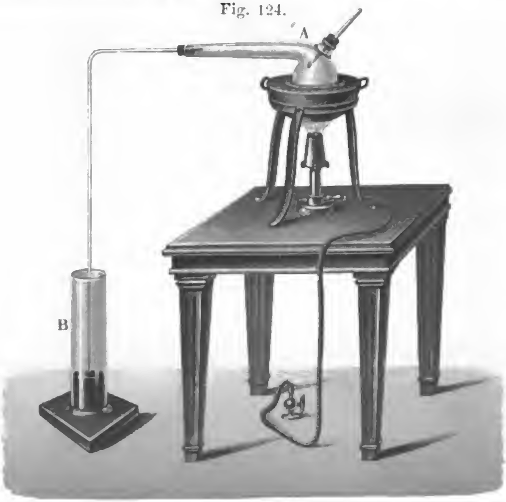


kann, um die Verbrennung des Phosphors unter Wasser zu zeigen, auch das S. 233 beschriebene und Fig. 109 abgebildete Experiment dienen. 5. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Vertheilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff, und tränkt mit diesen Lösungen Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. So wie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer, und verbrennen mit glänzendem Lichte. 6. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Local an eine Tafel schreibt; auch kann man nachstehendes Experiment anstellen, welches zeigt, dass die Dämpfe des Phosphors leuchten. In den Glaskolben *A*, Fig. 123, bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b* und

diese mit dem gläsernen Kühlrohr *cc*, welches durch den Boden des Glascylinders *B*, worin es durch einen Kork befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes, und lässt aus dem Gefässe *D* kaltes Wasser in den Trichter *i* fliessen, dessen unteres Ende auf dem Boden des Cylinders *B* ruht; es findet dadurch in letzterem eine aufsteigende Strömung von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* eintretenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* ab. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Im Gefässe *C*, in welches das Destillat abfliesst, findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors in organischen Gemengen (Erbrochenes, Speisen u. dergl.) bei Phosphorvergiftungen handelt (Mitscherlich's Verfahren). Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 124.

Darstellung von amorphem Phosphor.

Fig. 124.



In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter rechtem Winkel gebogen ist und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter das in dem Cylinder *B* befindliche Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den Tubulus der Retorte so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt ist. Nun fügt man in die Tubulatur der Retorte ein Thermometer luftdicht ein und erhitzt allmählich bis auf 226° C. am besten im Oelbade. Sehr bald nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphen Phosphor verwandelt.

Zur **Darstellung des Phosphorsäureanhydrids** verwendet man entweder den Apparat Fig. 121, oder den folgenden (Fig. 125). Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

Fig. 125.

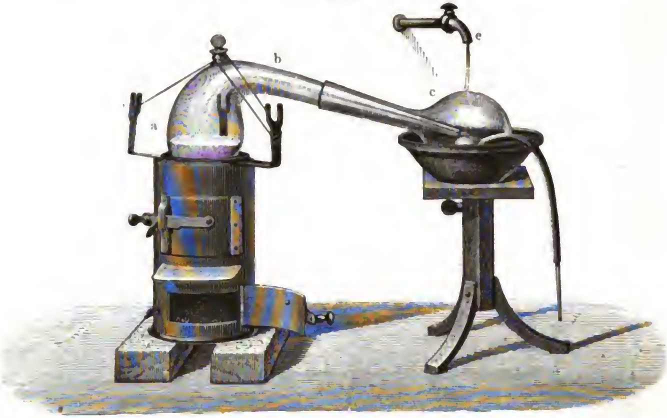


Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *a*, welches an beiden Enden offen ist und an dessen unterem Ende mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* befestigt ist. Die Tubulatur bei *d* ist mit einem mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten U-förmigen Trockenrohr *f*, die Tubulatur bei *g* endlich durch ein rechtwinkeliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohlgetrockneten Flasche *B* verbunden, welche durch das Rohr *kl* mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator in Verbindung steht. Mittelst der letzteren Vorrichtungen erzeugt man einen beständigen Luftstrom, der, bei *e* eintretend, in *f* vollkommen getrocknet wird und erst dann in den Ballon gelangt. Indem man durch die Oeffnung des Rohres *a* von Zeit zu Zeit ein wohl abgetrocknetes Stück Phosphor in das Schälchen *c* wirft, es mit einem erhitzten Drahte entzündet, hierauf die Oeffnung bei *a* durch einen Kork schliesst, und so nach Belieben fortfährt, kann man grosse Mengen von Anhydrid gewinnen, das sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt. Ein sehr zweckmässiger Apparat zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid in grösseren Mengen, ist von **Grabowsky**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVI, S. 119, beschrieben und abgebildet.

Um **wasserhaltige Phosphorsäure darzustellen**, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1·2 specif. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll, und erwärmt gelinde mit der Vorsicht, dass der In- Darstellung wasserhaltiger Phosphorsäure.

halt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 126.

Fig. 126.

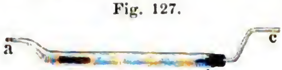


Ist die meiste Flüssigkeit überdestillirt, und der Phosphor noch nicht vollständig gelöst, so giesst man das Destillat in die Retorte zurück, und destillirt von Neuem. Ist aller Phosphor aufgelöst, so setzt man die Destillation fort, bis der Inhalt der Retorte syrupdick geworden ist, bringt selben: Phosphorsäure mit etwas rückständiger Salpetersäure, in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich durch Zutröpfeln von etwas Salpetersäure zur concentrirten Flüssigkeit überzeugt hat, dass keine rothgelben Dämpfe mehr entstehen, und demnach keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist, setzt man das Erhitzen so lange fort, bis weder durch den Geruch, noch durch einen mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstab Salpetersäuredämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden. Ungefährlicher und bequemer verfährt man, wenn man statt des gewöhnlichen, den allerdings bedeutend kostspieligeren amorphen Phosphor anwendet.

Darstellung wasserfreier phosphoriger Säure.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre, Fig. 127, und verbindet das Ende *b* derselben mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor, und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen, oder setzt die Wasserluftpumpe vorsichtig in Gang, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Uebeschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure, welche sich im oberen Theile der Röhre als Sublimat anlagert. An die Luft gebracht, entzündet sie sich, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Fig. 127.



Darstellung wasserhaltiger phosphoriger Säure.

Um **flüssige phosphorige Säure** darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *ab* (Fig. 128), welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen, legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke. Fig. 128 und 129.

Fig. 128.



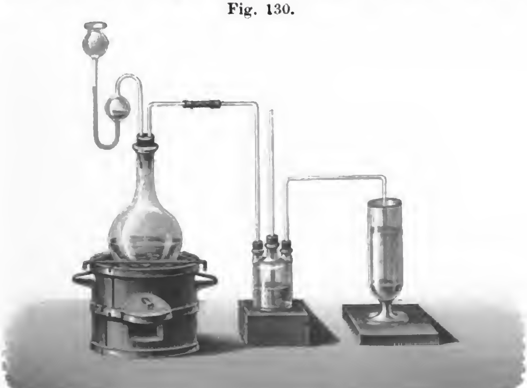
Fig. 129.



Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter und löst sich in dem Wasser auf. Die Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs, und verhüten die zu starke Erhitzung, wodurch eine plötzliche Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt werden könnte.

Rascher erhält man wässerige phosphorige Säure durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zwecke bringt

Fig. 130.



man in ein Standglas, Fig. 130, etwas Phosphor, giesst Wasser darauf, welches eine Temperatur von etwa 50° C. hat, damit der Phosphor schmilzt, und leitet Chlorgas ein. Das dabei entstehende Phosphorchlorür setzt sich mit dem Was-

ser sofort in phosphorige Säure und Salzsäure um. So dargestellte Säure enthält, namentlich wenn Chlor im Ueberschusse eingeleitet wurde, meist etwas Phosphorsäure.

Krystallisirte phosphorige Säure erhält man, indem man rectificirtes Phosphorchlorür so lange in Wasser unter guter Abkühlung eintröpfelt, bis Phosphorchlorür im Ueberschusse vorhanden ist. Man destillirt hierauf aus dem Wasserbade Phosphorchlorür und Salzsäure ab. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu krystallisirter phosphoriger Säure.

Phosphor und Wasserstoff.

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

		H		P
HP_2	= Fester Phosphorwasserstoff .	1	:	62
H_2P	= Flüssiger Phosphorwasserstoff	2	:	31
H_3P	= Phosphorwasserstoffgas . .	3	:	31

Phosphorwasserstoffgas.

H_3P	H_3P
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 17. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1): 1·178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91·43; Wasserstoff 8·57.

Selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Gas.

Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von stinkendem, dem fauler Fische ähnlichem, charakteristischem Geruche. Es giebt zwei Modificationen dieses Gases. Die eine, das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft sich, so wie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden, und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. In Wasser ist das Gas sehr wenig löslich, und längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet es eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet, worauf das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modification, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° C. erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Seine übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs, H_2P, beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoffe, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper zersetzt, und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd, oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Theile des Gases, H_3P, ein Verbindungsgewicht oder Atomgewicht H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden, und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Durch die Einwirkung der Lösungen der Salze der Leichtmetalle (Alkalien, alkalische Erden, Erden) auf Phosphorwasserstoffgas entstehen unterphosphorigsaure oder phosphorsaure Salze, oder Gemenge von beiden. Unterphosphorigsaure Salze bei den Alkalimetallen, phosphorsaure Salze bei den Erden, Gemenge beider bei den alkalischen Erden.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt im Allgemeinen weder saure noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak: H_3N, und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, die die grösste Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Der Phosphorwasserstoff gehört zu den coërciblen Gasen.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Vorkommen. Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzung von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat. Wird Kalihydrat genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formeln ausdrücken:

Darstellung.

$$4P + 3(KHO_2) + 6HO = H_3P + 3(KH_2PO_4),$$

oder: $$4P + 3(KH\Theta) + 3H_2\Theta = H_3P + 3(KH_2P\Theta_2).$$

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche erhält man durch Erhitzen von wasserhaltiger phosphoriger, oder unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium, statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Jodphosphonium PH_4J (s. unten) durch Alkalien:

$$PH_4J + KHO_2 = PH_3 + KJ + 2HO.$$

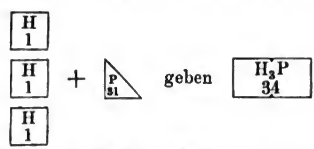
oder: $$PH_4J + KH\Theta = PH_3 + KJ + H_2\Theta.$$

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Letzterer nimmt nun allein einen grösseren Raum ein, als vor der Zersetzung das Phosphorwasserstoffgas selbst. Sein Volumen beträgt $1\frac{1}{2}$ Vol. von 1 Vol. des Gases. Hieraus, so wie aus der Gewichtsanalyse des Gases, welche ergiebt, dass im Phosphorwasserstoffgase 31 Gewichtstheile Phosphor mit 3 Gewichtstheilen Wasserstoff verbunden sind, schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben

	$1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff . .	1·5	Gewthle.
und	$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphor . .	15·5	„
	1 Vol. H_3P	17	Gewthle.

enthalten sind, womit auch die durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichte gut übereinstimmen. 2 Vol. des Gases entstehen demnach durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, was wir graphisch räumlich und gewichtlich wie folgt versinnlichen:



3 Vol. + $\frac{1}{2}$ Vol. geben 2 Vol.

In dieser volumetrischen Zusammensetzung zeigt sich eine Abweichung von dem sonst so analogen Ammoniak insoferne, als in letzterem **drei** Vol. H mit **ein** Vol. N sich zu 2 Vol. condensiren, und Verbindungs- und Volumgewicht beim Stickstoff zusammenfallen, während beim Phosphor das Verbindungsgewicht ein **halbes** Volumen repräsentirt, wie wir dies, nach A. W. **Hofmann's** Vorgange, durch das Halbquadrat versinnlichen.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

H_2P	H_2P
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93·34; Wasserstoff 6·66.

Farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei + 30° bis 40° C. sich, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung verflüchtigend, an die Luft gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündend, und mit blendendweisser Flamme unter Verbreitung dicken, weissen Rauches verbrennend. In Terpentinöl und Alkohol, wie es scheint, löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend. Eigenschaften.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst, und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nichtselbstentzündliches): $5(H_2P) = 3(H_3P) + HP_2$. Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgase seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff. Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Darstellung. Flüssiger Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf H_3P. Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung: Darstellung.

$$Ca_2P + 2HO = 2CaO + H_2P,$$
$$\text{oder: } \text{Ca}P + H_2\Theta = \text{Ca}\Theta + H_2P.$$

Fester Phosphorwasserstoff.

HP_2	HP_2
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 98·42; Wasserstoff 1·58.

Frisch bereitet: schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder (wenn nicht ganz rein), von schwachem Phosphorgeruch, schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener Luft sich unzersetzt erhaltend, bis auf 200°C. erhitzt, oder mit einem Hammer geschlagen, sich entzündend. Eigenschaften.

An feuchter Luft zersetzt er sich allmählich; durch oxydirende Agentien rasch und zuweilen mit Explosion. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Am leichtesten erhält man festen Phosphorwasserstoff durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer, concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Er bildet sich ausserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase in concentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte.

Phosphor und Stickstoff.

Es ist noch ungewiss, ob eine nur aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung existirt.

Was man bisher für PN_2 gehalten, ist wahrscheinlich PN_2H. Die bisher für Phosphorstickstoff, PN_2, gehaltene Verbindung, ein weisses, lockeres, feuerbeständiges, geschmack- und geruchloses Pulver, scheint nämlich neueren Untersuchungen zufolge Wasserstoff zu enthalten und nach der Formel PN_2H zusammengesetzt zu sein. Sie hat den Namen Phospham erhalten.

Darstellung. Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von Fünffach-Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak, sowie nachheriges Ausziehen der Masse mit einer Säure, um den gebildeten phosphorsauren Kalk zu entfernen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen übrigens noch mehrere andere Körper, welche aus Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen, und die unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Phosphorsäure und Ammoniak sich umsetzen. Man hat diese Körper Phosphoramide und Phosphoraminsäuren genannt. Ihre Constitution ist eine ziemlich complicirte.

Phosphor und Schwefel.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen bilden sich meist durch unmittelbare

Einwirkung dieser Stoffe; sie sind aber in der Regel noch leichter entzündlich als der reine Phosphor, und daher nur mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Gefahrloser erhält man sie durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor, in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Die bisher bekannten Verbindungen sind:

P_2S oder P_4S = Phosphorsulfuret,
PS „ P_2S = Phosphorsulfür,
PS_3 „ P_2S_3 = Phosphorsulfid,
PS_5 „ P_2S_5 = Phosphorpersulfid.

Die drei letzteren sind den entsprechenden Sauerstoffverbindungen PO, PO_3, PO_5 proportional zusammengesetzt, und besitzen auch den Charakter von Sulfosäuren.

Sulfide des Phosphors.

P_2S oder P_4S: **Phosphorsulfuret.** Farbloses, an der Luft rauchendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum. Bildet sich unmittelbar, wenn man unter Wasser ein Stück Phosphor auf einem Stück Schwefel liegen lässt.

PS oder P_2S: **Phosphorsulfür.** Ebenfalls sehr leicht entzündliche Flüssigkeit; kann aber auch in einer allotropischen, festen, rothen Modification erhalten werden, die dem rothen Phosphor zu entsprechen scheint.

PS_3 oder P_2S_3: **Phosphorsulfid.** Blassgelber, leicht schmelzbarer und sublimirbarer Körper; aus amorphem Phosphor und Schwefel dargestellt: graugelbe, krystallinische Masse mit einzelnen Krystallen in den Höhlungen. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

PS_5 oder P_2S_5: **Phosphorpersulfid.** Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Gemenge von Phosphor und Schwefel auf 100° C. erhitzt wird. Bei Anwendung von amorphem Phosphor geht die Vereinigung ohne Explosion von statten.

Sämmtliche Sulfide des Phosphors verbinden sich mit Schwefelmetallen.

Phosphor und Chlor.

Der Phosphor verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen:

	P		Cl
PCl_3 = Phosphorchlorür . . .	31	:	106·5
PCl_5 = Phosphorchlorid . . .	31	:	177·5.

Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor

Die Vereinigung des Phosphors mit dem Chlor erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Ueber-

erfolgt unter Feuererscheinung.

schusse vorhanden, so bildet sich erstere Verbindung; wird diese mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich das Chlorid.

Phosphorchlorür.

Cl_3P	Cl_3P
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 137·5. Volumgewicht des Dampfes (specif. Gewicht Wasserstoff = 1): 68·75 berechnet. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 4·764, gefunden 4·742. Specif. Gewicht des liquiden: 1·45 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22·5; Chlor 77·5.

Eigenschaften.

Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei + 78° C. siedend und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:

$$Cl_3P + 6HO = 3HCl + H_3PO_6,$$

$$\text{oder: } Cl_3P + 3H_2\Theta = 3HCl + H_3P\Theta_3.$$

Darstellung.

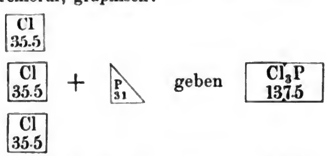
Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte befindlichen, bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Gewichtsanalyse des Phosphorchlorürs, und dem specifischen Gewichte des Dampfes desselben ergiebt sich, dass 1 Vol. des Dampfes:

$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf . .	15·5	Gewthle.
$1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas	53·25	„
1 Vol. Cl_3P	68·75	Gewthle.

enthält, oder es vereinigen sich $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Phosphorchlorür, graphisch:



3 Vol. + $\frac{1}{2}$ Vol. geben 2 Vol.

Das Volumen- und Verdichtungsverhältniss ist demnach hier genau dasselbe wie beim Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorchlorid.

Cl_5P	Cl_5P
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht (?) = 208·5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 14·86; Chlor 85·14.

Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei 148° C. siedend und bei derselben Temperatur ungefähr schmelzend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure: Eigenschaften.

$$Cl_5P + 8HO = 5HCl + H_3PO_8,$$

$$\text{oder: } Cl_5P + 4H_2\Theta = 5HCl + H_3P\Theta_4.$$

Phosphorchlorid erhält man, wenn man in Phosphorchlorür Chlorgas bis zur Sättigung einleitet.

Die volumetrische Zusammensetzung des Phosphorchloriddampfes ist nicht mit Sicherheit bekannt, da das Phosphorchlorid nicht unzersetzt zu verdampfen scheint, sondern die Erscheinung der Dissociation darbietet, indem es in Phosphorchlorürdampf und Chlorgas zerfällt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen. Volumenverhältnisse.

Phosphoroxychlorid.

PCl_3O_2	$PCl_3\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 153·5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 20·19, Chlor 69·38, Sauerstoff 10·43.

Diese Verbindung bildet sich durch allmähliche Zersetzung des Phosphorchlorids in schlecht verschlossenen Flaschen, und kann als Phosphorchlorid betrachtet werden, in welchem 2 Verbindungs- oder Atomgewichte Chlor durch 2 Verbindungs- oder ein Atomgewicht Sauerstoff vertreten sind, oder als Phosphorsäureanhydrid, in welchem 3 Verbindungsgewichte Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Eigenschaften.

Farblose, das Licht stark brechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem, zum Husten reizendem Geruche, von 1·7 specifischem Gewicht und + 110° C. Siedepunkt. Wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Darstellung. Man erhält Phosphoroxychlorid durch Destillation von durch Stehen an der Luft flüssig gewordenem und zersetztem Phosphorchlorid, und gesondertes Auffangen des bei 110° C. Uebergehenden. Noch besser erhält man es durch Einwirkung von Borsäure oder gewissen organischen Stoffen, wie z. B. Oxalsäure auf Phosphorchlorid. Darstellung.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelantimon erhält man

Phosphor-sulfochlorid.

Phosphorsulfochlorid, PCl_3S_2 oder PCl_3S. Bewegliche, an der Luft rauchende, bei 124° C. siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1·63 specif. Gewicht. Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Chlorphosphorstickstoff.

Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, erhält man, wenn das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak mit Aether ausgezogen und letzterer verdunstet wird. Bildet sich auch, wenn ein Gemisch von 1 Thl. Phosphorchlorid und 2 Thln. Salmiak erhitzt wird. Krystallisirt aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen rhombischen Prismen, die bei 114° schmelzen. Siedet zwischen 250 bis 260°. Unlöslich in Wasser.

Phosphor und Brom.

Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor ähnlich wie gegen Chlor. Die Vereinigung erfolgt übrigens mit noch grösserer Heftigkeit. Die Verbindungen haben analoge Eigenschaften, und sind den Chlorverbindungen proportional zusammengesetzt. Nämlich:

		P		Br	O
PBr_3	= Phosphorbromür . .	31	:	240	
PBr_5	= Phosphorbromid . .	31	:	400	
PBr_3O_2 / $PBr_3\Theta$	= Phosphoroxybromid .	31	:	240	+ 16 = 256.

Das Phosphorbromür ist wie das Chlorür flüssig, das Bromid wie das Chlorid fest. Ueberhaupt ist die Analogie der Eigenschaften dieser Verbindungen so gross, wie die der Elemente. Auch Phosphorsulfobromid, PBr_3S_2 oder PBr_3S, ist dargestellt.

Phosphor und Jod.

Phosphor und Jod vereinigen sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter so starker Wärmeentwickelung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann. Es scheinen die Verbindungen folgender Zusammensetzung zu existiren:

Jodverbindungen des Phosphors.

		P		J
PJ_2	= Phosphorjodür	31	:	254
PJ_3	= Phosphorjodid	31	:	381
PJ_5	= Phosphorperjodid . . .	31	:	635

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Phosphorjodür.

Phosphorjodür bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei 100° C. schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält es durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Phosphorjodid ist eine dunkelrothe, krystallinische, etwas unter 55° C. schmelzende Masse; es ist zerfliesslich und zersetzt sich in Wasser, und ebenso in feuchter Luft, unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten. Phosphorjodid.

Jodphosphonium. Hydrojodphosphorwasserstoff, $PH_4J = PH_3,HJ$. Farblose, durchsichtige, demantglänzende, quadratische Krystalle, leicht sublimirbar, bei etwa 80° siedend. Zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff (vergl. S. 276). Bildet sich durch directe Vereinigung beider vollkommen trockenen Gase, und bei Einwirkung von Phorphor auf Jod bei Gegenwart von wenig Wasser. Jodphosphonium.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases liefert ein sehr glänzendes Vorlesungs-Experiment. Eine sehr einfache Methode, dasselbe zu erhalten, ist folgende: Ein kleines, etwa 60 Gramm fassendes Kölbchen füllt man zu $^3/_4$ mit sehr concentrirter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald und man erkennt dies daraus, dass sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst wenn diese auftreten, befestigt man an den Kolben eine ziemlich weite Gasleitungsröhre luftdicht, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmaassregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwickelung in lebhaften Gang kommt, ist es kaum zu vermeiden, dass wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Theil übersteigt und Phosphorpartikelchen mitführt, die möglicher Weise die Leitungsröhre verstopfen und so eine Explosion veranlassen könnten. Man kann daher als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anwenden, in dem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt, wobei aber die Regelmässigkeit der sich bildenden Rauchringe Schaden leidet. Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weisser glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener, regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert. Fig. 131 (a. f. S.) versinnlicht das Experiment.

Um zu zeigen, dass nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmässig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, concentrirter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1·34 specif. Gewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen oder zwei Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. So wie man eine grössere

Menge von Salpetersäure zusetzt, so verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Fig. 131.



Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erhält man durch nachstehendes Verfahren:

Erbsengrosse Stücke von Jodphosphonium, am Besten mit kleinen Glasstücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäss, dessen doppeltdurchbohrter Kautschukpfropf ein Scheidetrichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasleitungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelröhre tropfenweise concentrirte Kalilauge auf das Jodphosphonium fliessen, so entwickelt sich ein sehr regelmässiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein ist. 7 Grm. Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Um das zu diesem Versuche nöthige Jodphosphonium darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Thln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung $17\frac{1}{2}$ Thle. Jod in kleinen Portionen, destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure, verbindet dann die Retorte mit einer langen weiten Glasröhre und giesst durch ein Trichterrohr 5 Thle. Wasser in kleinen Portionen hinzu. Alsbald verdichtet sich unter heftiger Reaction Jodphosphonium in dem weiten Glasrohr, während Jodwasserstoff entweicht. Schliesslich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten zerschlägt man es und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten.

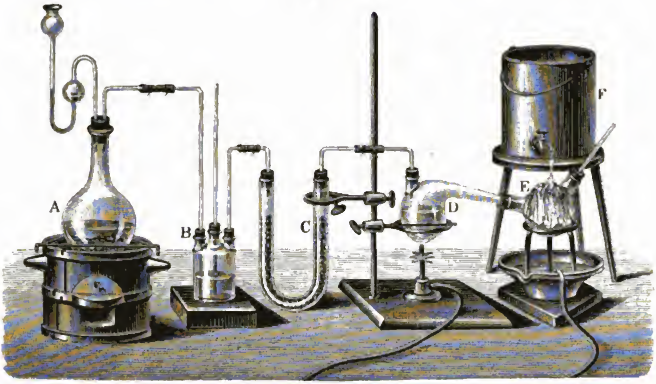
Darstellung von Phosphorchlorür und Phosphorchlorid.

Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 132.

Auf den Boden der tubulirten Retorte *D* bringt man etwas Sand, so dass er ganz davon bedeckt ist, legt darauf ein paar Stückchen Phosphor und stellt

hierauf den Apparat zusammen. Im Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, leitet dasselbe in die Flasche *B*, welche Wasser enthält, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre *C*, und von da durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors. Die Retorte ist mit der Vorlage *E*

Fig. 132.



verbunden, welche während des Versuchs durch aus dem Ständer *F* abfliessendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man, während des Einleitens von Chlorgas, die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage *E* über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mittelst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosphorchlorür bringt und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosphorchlorid.

Arsen.

Symbol: As. Verbindungsgewicht = 75. Atomgewicht As = 75. Volumgewicht (specifisches Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): As As = 150. Specifisches Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 10·338. Molekulargewicht As As As As = 300. Specifisches Gewicht des festen, krystallisirten (Wasser = 1): 5·63.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz und ein blätterig krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammerschlage und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen. Wird der Versuch im Eigenschaften.

Kleinen in einer, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Sein Dampf besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch. Auch das Arsen bietet die Erscheinung der Allotropie dar. Man erhält es als ein amorphes, graues Pulver bei der Sublimation im Wasserstoffgase, und in einer ebenfalls schwarzen, amorphen Modification, wenn Arsendampf auf 210 bis 220° C. vorsichtig abgekühlt wird. Erhitzt man diese beiden allotropischen Modificationen auf 360° C., so gehen sie wieder in die gewöhnliche krystallisirte über. Das specifische Gewicht des amorphen Arsens ist geringer wie das des krystallisirten; es ist bei + 14°C. = 4·71.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. (Die amorphe Modification ist beständiger und bleibt an feuchter Luft wochenlang unverändert.) Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natrium erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgase entzündet es sich im feinvertheilten Zustande ebenfalls und verbrennt zu Chlorarsen. Im Wasser ist das Arsen unlöslich; aber bei Gegenwart von Wasser der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruht die Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; etwas schwieriger die amorphe Modification; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure zu arseniger Säure oxydirt.

Das Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind heftige Gifte. Das freie Arsen wohl vorzugsweise deshalb, weil es meist, so wie es in den Handel kommt, schon zum Theil oxydirt ist, und weil es auch innerhalb des Organismus sich unter Umständen in lösliche Arsenverbindungen verwandeln kann.

Das in den Handel kommende Arsen führt die Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum. Es ist wichtig, dies zu wissen, da wegen dieser usuellen Namen unter Umständen Verwechselungen mit Kobalt und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel, und namentlich mit Metallen. Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, und auch wohl im käuflichen Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präpa-

rate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich nicht selten geringe Mengen als arsenige Säure. Es ist endlich nöthig zu wissen, dass gewisse technisch angewandte Metalllegirungen Arsen enthalten, so das Spiegelmetall und die Bleischrote, welche immer etwas Arsen enthalten. Auch Messing ist meist arsenhaltig.

Gewinnung. Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation aus dem Arsenikkiese: einem Arsen, Schwefel und Eisen enthaltenden Minerale, von den Mineralogen und Bergleuten Mispickel genannt, gewonnen. Der Arsenikkies, $FeAs,FeS_2$, oder $FeAs_2,FeS_2$, zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Einfach-Schwefeleisen, $FeAs,FeS_2 = As + 2FeS$ oder $FeAs_2,FeS_2 = As_2 + 2FeS$. Im Kleinen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von arseniger Säure und Kohle.

Geschichtliches. Geschichtliches. Gewisse Verbindungen des Arsens waren schon in alten Zeiten bekannt. Das Element aber wurde erst 1694 von Schröder und 1733 von Brandt aus arseniger Säure dargestellt.

Das Arsen wird in der Feuerwerkerei, in der Schrotfabrikation und als Fliegengift angewendet.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Von einigen Chemikern wird ein Arsensuboxyd angenommen, welches den schwärzlichen Ueberzug des Arsens, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt gewesen, bilden soll.

Genauer gekannt sind aber nur nachstehende Oxyde des Arsens, welche beide wohl charakterisirte Anhydride darstellen, nämlich:

		Arsen		Sauerstoff				
AsO_3 oder $As_2\Theta_3$	= Arsenige Säure	75	:	24	oder	150	:	48.
AsO_5 oder $As_2\Theta_5$	= Arsensäure	75	:	40	oder	150	:	80.

Diese beiden Säuren sind den Anhydriden der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch die Salze der entsprechenden Säuren mit den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen isomorph sind, und das Arsen in seinen anderen Verbindungen, namentlich auch in den Volumverhältnissen derselben, auffallende Analogien mit dem Phosphor zeigt, so findet es trotz seiner sonstigen, mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften, neben dem Phosphor den passendsten Platz.

Arsenige Säure.

Syn. Anhydrid der arsenigen Säure. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.

$As O_3$	$As_2 Θ_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 99. Molekulargewicht = 198. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75·75; Sauerstoff 24,25. Specif. Gewicht der krystallisirten: 3·63, der amorphen 3·7 bis 3·8.

Eigenschaften. Die arsenige Säure krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, sie ist demnach dimorph. Im fein gepulverten Zustande stellt sie ein schweres, weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen arseniger Säure in einem, an dem einen Ende zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des Röhrchens, Fig. 133, ein Sublimat von kleinen, glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Fig. 133.



Die arsenige Säure bietet ebenfalls ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man sie längere Zeit bis nahe zu ihrer Verflüchtigungstemperatur, so wird sie amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Diese glasige oder amorphe arsenige Säure ist nämlich wirklich amorph, schmelzbar und hat ein etwas höheres specifisches Gewicht, als die krystallisirte. Die glasige Säure erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung; sie wird allmählich undurchsichtig, weiss, porzellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification statt; er wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlasst.

Die arsenige Säure ist nur schwierig in Wasser löslich; die kaltgesättigte Lösung derselben enthält nicht mehr wie $^1/_{20}$ ihres Gewichtes arsenige Säure. Die Löslichkeit der beiden allotropischen Modificationen: der glasartigen und der krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige arsenige Säure löst sich nämlich schneller

und in grösserer Menge in Wasser auf als die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modificationen leichter löslich als in reinem Wasser. Die glasartige Säure, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich die arsenige Säure als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf.

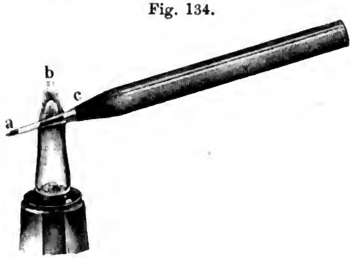
Die wässerige Auflösung der arsenigen Säure, die eigentliche Säure oder das Hydrat: $H_3 As O_6$ oder $3 HO, As O_3$ oder $H_3 As \Theta_3$ enthaltend, welche aber nicht für sich, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaction.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten Gifte. **Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.**

Beim Erhitzen mit Kohle wird sie leicht zu Arsen reducirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung der arsenigen Säure.

Bringt man nämlich in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens, Fig. 134, ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt

Fig. 134.



darüber ein Kohlensplitterchen, *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann die arsenige Säure, so bildet sich, indem ihr Dampf beim Durchgang durch die glühende Kohle reducirt wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit arseniger Säure wird letztere reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens entwickelt. Die arsenige Säure wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reducirende Agentien reducirt. Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer, auch bei grosser Verdünnung, ein grauer Ueberzug von Arsen.

Vorkommen. Arsenige Säure findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe. **Vorkommen.**

Darstellung. Sie bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mässig concentrirte Salpetersäure. Sie wird aber im Grossen, auf den **Darstellung.**

sogenannten Arsenikhütten, durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der Dampf der bei dem Röstprocesse sich bildenden arsenigen Säure wird in eigenen gemauerten Canälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und die so gewonnene Säure (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Die arsenige Säure findet eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen ihrer ausserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Sie dient zur Bereitung gewisser Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, sie wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medicin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als Conservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit arseniger Säure sind Eisenoxydhydrat und Bittererde die besten Gegengifte.

Arsensäure.

Syn. Arseniksäure. Arsensäureanhydrid.

AsO_5	$As_2\Theta_5$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 115. Molekulargewicht = 230. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65·22; Sauerstoff 34·78. Specifisches Gewicht 3·73.

Eigenschaften.

Arsensäureanhydrid stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und arsenige Säure zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in grosser Menge löslich. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer, und setzt beim Verdunsten grosse farblose Krystalle der eigentlichen Säure, des Hydrates: H_3AsO_8 oder $3HO,AsO_5$ oder $H_3As\Theta_4$ ab, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre Auflösungen werden durch schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt.

Normale Arsensäure, H_3AsO_8.

Die Arsensäure ist ebenfalls ein heftiges Gift; doch scheint die arsenige Säure energischer zu wirken. Sie ist eine starke Säure und dreibasisch, d. h. sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffverbindungs- oder Atomgewichte; sie ist auch in ihren Salzen isomorph mit der Phosphorsäure.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht, wohl aber kommen arsensaure Salze vor, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält sie durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser und Verdunsten der Lösung. Wird die syrupdicke Löung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen,

so setzen sich allmählich Krystalle des Hydrates von der Formel $H_3AsO_8 + HO$ oder $2(H_3As\Theta_4) + H_2\Theta$ ab. Diese Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in Wasser unter starker Kälteentwickelung auf. Bei 100°C. schmelzen sie, indem sie ihr Krystallwasser verlieren, und gehen in die normale Arsensäure, H_3AsO_8 oder $H_3As\Theta_4$, über.

Die Arsensäure ist nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten vollkommen analog der dreibasischen Phosphorsäure, und wie dieser eine Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechen, so entsprechen jener eine Pyro- und Metaarsensäure. Erhitzt man nämlich die Arsensäure auf 140° bis 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure über:

$$H_3AsO_8 - HO = H_2AsO_7$$

oder: $$2(H_3As\Theta_4) - H_2\Theta = H_4As_2\Theta_7$$

Pyroarsensäure

Steigt die Temperatur auf 200 bis 206° C., so geht abermals HO fort, und es bleibt Metarsensäure:

$$H_2AsO_7 - HO = H\ As\ O_6$$

oder: $$H_4As_2\Theta_7 - H_2\Theta = 2(HAs\Theta_3)$$

Metarsensäure

letztere geht beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth in Arsensäureanhydrid über:

$$HAsO_6 - HO = AsO_5$$

oder: $$2(HAs\Theta_3) - H_2\Theta = As_2\Theta_5$$

und dieses zerfällt endlich in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff:

$$AsO_5 = AsO_3 + 2O$$

oder: $$As_2\Theta_5 = As_2\Theta_3 + 2\Theta.$$

Arsen und Wasserstoff.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es ebenso viele Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen giebt, als Phosphorwasserstoffe bekannt sind; es sind aber bisher nur zwei dargestellt, von denen die eine fest und die andere gasförmig ist. Letztere ist allein für uns wichtig.

Arsenwasserstoffgas.

H_3As	H_3As
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 78. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 39; specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2·702, gefunden 2·69. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95·69; Wasserstoff 4·31.

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas. Bei — 30° C. und unter starkem Drucke zu einer Flüssigkeit verdichtbar. In Wasser wenig löslich. Arsenwasserstoffgas.

Einige Zeit lang über Wasser abgesperrt, zersetzt es sich vollständig, und an der Wand des Gefässes scheidet sich fester Arsenwasserstoff ab.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird es leicht zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel, ab.

Von Chlorgas wird es augenblicklich zersetzt, und in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, scheidet es daraus metallisches Silber ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas rein durch Behandlung einer Legirung von Zinn oder Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es bildet sich aber stets, wenn Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, welche arsenige Säure, Arsensäure, oder überhaupt eine Sauerstoffverbindung des Arsens gelöst enthält, überall da, wo Zink und Wasser bei Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Arsens mit verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass in diesem Falle das Arsenwasserstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgas gemengt erhalten wird.

Auf dieser Bildungsweise des Arsenwasserstoffgases sowie darauf, dass dieses Gas durch eine glühende Röhre geleitet, Arsen abscheidet, und seine Flamme auf Porzellan Flecken von Arsen absetzt, fusst die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat. Die zweckmässigste Construction dieses Apparates ist die in Fig. 135 abgebildete.

Marsh'scher Apparat.

a ist ein Kolben, in welchem sich Zink und Wasser befindet, *bc* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an verschiedenen Stellen verjüngte Glasröhre: die sogenannte Reductionsröhre, die in eine feine offene, aufrecht stehende Spitze mündet.

Giesst man durch die Trichterröhre in den Kolben reine verdünnte Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mässig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in den Kolben, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulich weisser Flamme, aus der sich weisse Nebel (von arseniger Säure) erheben. Hält man in

die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergleichen, so schlagen sich darauf braunschwarze, glänzende Flecken von Ar-

Fig. 135.



sen nieder, die in Salpetersäure und in unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

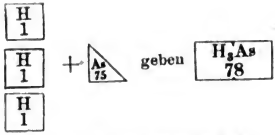
Erhitzt man ferner einen Theil der Reductionsröhre, wie die Abbildung zeigt, mittelst einer doppelten Weingeist- oder Gaslampe zum Glühen, so bildet sich vor der erhitzten Stelle in der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so empfindlich, dass wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Volumetrische Zusammensetzung. Die vollkommene Analogie, welche das Arsen in chemischer Beziehung mit dem Phosphor zeigt, lässt schliessen, dass auch die Volumenverhältnisse des Phosphorwasserstoffgases denen des Arsenwasserstoffgases entsprechen. Unter dieser Voraussetzung bestände 1 Vol. Arsenwasserstoffgas aus: Volumetrische Zusammensetzung.

$1^1/_2$ Volumen	Wasserstoff	1·5 Gewthln.
$^1/_4$ „	Arsendampf	37·5 „
1 Volumen	Arsenwasserstoff	39 Gewthln.

Hiermit stimmt das gefundene specifische Gewicht sehr gut überein.

Zwei Volumina des Gases entstehen demnach gerade so wie beim Phosphorwasserstoff, durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Arsendampf, und es repräsentirt gerade so wie beim Phosphor, so auch beim Arsen, das Verbindungsgewicht nur $^1/_2$ Volumen. Graphisch:



3 Vol. + ½ Vol. geben 2 Vol.

Arsen und Schwefel.

Arsensulfide. Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind folgende:

AsS_2 oder AsS = Zweifach-Schwefelarsen,
AsS_3 oder As_2S_3 = Dreifach-Schwefelarsen,
AsS_5 oder As_2S_5 = Fünffach-Schwefelarsen.

Sie sind alle starke Sulfosäuren. Alle diese Verbindungen verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen.

Zweifach-Schwefelarsen.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.

AsS_2	AsS
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 107. Proc. Zusammensetzung: Arsen 70·09; Schwefel 29·91.

Diese Verbindung kommt im Mineralreiche in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen vor, kann aber auch künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältnisse erhalten werden.

Eigenschaften. Das künstlich dargestellte Schwefelarsen ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muschligem Bruche. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefliger Säure und arseniger Säure. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Schwefelalkalimetallen (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelammonium), damit roth oder dunkelbraun gefärbte Sulfosalze bildend, welche durch Säuren unter Ausscheidung des Schwefelarsens zersetzt werden.

Das Realgar dient zur Bereitung des Weissfeuers. Das im Grossen durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereitete Realgar enthält oft bedeutende Mengen arseniger Säure. Es wird als Farbe, und in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers angewendet.

Dreifach-Schwefelarsen.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.

$As\,S_3$	$As_2\,S_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 123. Molekulargewicht = 246. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60·97; Schwefel 39·03.

Auch diese Verbindung kommt im Mineralreiche in blättrigen, glänzenden Massen von sehr schön gelber Farbe als Auripigment vor, und kann durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile, sowie durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das künstlich dargestellte Dreifach-Schwefelarsen bildet eine schön gelbe, schmelzbare amorphe Masse von glasigem Bruche, oder ein schönes citronengelbes Pulver. Erhitzt, schmilzt es zu einem braunrothen Liquidum, welches noch stärker erhitzt, sich verflüchtigt; es ist sonach sublimirbar. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure. Eigenschaften.

In Schwefelalkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen mit gelber Farbe zu Sulfosalzen löslich, die im festen Zustande gelb oder roth gefärbt sind, und durch Säuren unter Abscheidung des Schwefelarsens und Bildung eines Sauerstoffsalzes zersetzt werden. So giebt Dreifach-Schwefelarsen-Schwefelammonium und Schwefelsäure: Dreifach-Schwefelarsen und schwefelsaures Ammonium, während HS entweicht: Auripigment ist eine Sulfosäure und

$$2(AsS_3,NH_4S) + H_2S_2O_8 = (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,AsS_3 + 2\,HS.$$

oder: $$As_2S_3(NH_4)_2S + H_2S\Theta_4 = (NH_4)_2S\Theta_4 + As_2S_3 + H_2S.$$

Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich.

Das fabrikmässig dargestellte Auripigment enthält stets arsenige Säure und wird als Malerfarbe benutzt. wird als Malerfarbe benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen.

Syn. Arsenpersulfid, Arseniksulfid.

$As\,S_5$	$As_2\,S_5$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 155. Molekulargewicht = 310. Proc. Zusammensetzung: Arsen 48·38; Schwefel 51·62.

Diese der Arsensäure correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kalium mit Schwefelwasserstoffgas, wobei das arsensaure Kalium in Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelkalium übergeführt wird:

$$K_3AsO_8 + 8\,HS = K_3AsS_8 + 8\,HO.$$

oder: $$K_3As\Theta_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4\,H_2\Theta$$

und Fällung der Lösung des letzteren durch Chlorwasserstoffsäure:

$$2\,(K_3AsS_8) + 6\,HCl = 6\,HS + 2\,(AsS_5) + 6\,KCl,$$

oder: $$2\,(K_3AsS_4) + 6\,HCl = 3\,H_2S + As_2S_5 + 6\,KCl.$$

Den Niederschlag, der in einer mit Salzsäure versetzten Auflösung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entsteht, hielt man früher ebenfalls für Fünffach-Schwefelarsen; nach neueren Untersuchungen scheint es jedoch, als ob er nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel wäre.

Die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelarsens sind denen des Dreifach-Schwefelarsens sehr ähnlich.

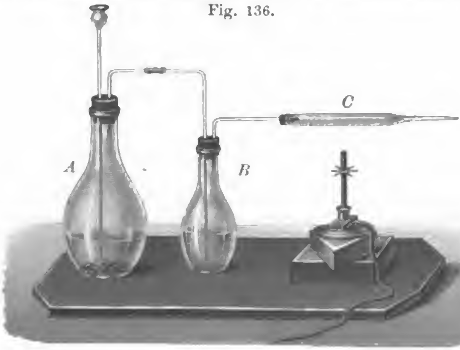
Es findet keine Anwendung.

Die Sulfide des Arsens werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda reducirt. Die Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens beruht darauf.

Sämmtliche Verbindungen des **Arsens** mit **Schwefel** werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reducirt. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt. Die Reduction erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird. Den dazu dienenden Apparat versinnlicht Fig. 136.

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlensäuregas entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure streicht, getrocknet, und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche

Fig. 136.



in Figur 137 besonders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das Schwefelarsen, mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die

Fig. 137.



Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reductionsröhre sammt dem Gemenge, durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome entwickelt werden muss: so erhitzt man erst die Stelle *c* der Röhre mittelst einer Lampe zum Glühen, und dann mit einer zweiten das Gemenge.

Es bildet sich dann alsbald bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Arsen und Chlor.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Arsens mit Chlor; sie ist der arsenigen Säure proportional zusammengesetzt.

Chlorarsen.

Cl_3As	Cl_3As
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 181·5. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 90·7. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 6·27, gefunden 6·30. Proc. Zusammensetzung: Arsen 41·32; Chlor 58·68.

Das Chlorarsen ist eine wasserklare, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei + 132° C. siedet. Mit viel Wasser setzt es sich in arsenige Säure und Chlorwasserstoff um: Eigenschaften.

$$Cl_3As + 3\,HO = AsO_3 + 3\,HCl$$

oder:

$$2(Cl_3As) + 3\,H_2\Theta = As_2\Theta_3 + 6\,HCl.$$

Es ist sehr giftig.

Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgase, und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf arsenige oder Arsensäure; endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium behandelt werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium, oder endlich mit rauchender Salzsäure erhitzt.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

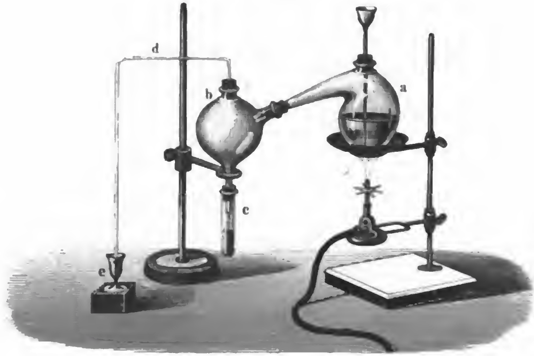
Es dient dazu der in Fig. 138 auf folgender Seite abgebildete Apparat.

a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure allmählich eingegossen. *b* ist ein sogenannter Spitzballon, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Stopfens an eine Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäss *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und selbe im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefässe befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Das Arsen lässt sich dann hier und in der Proberöhre durch Schwefelwasserstoff, das Marsh'sche Verfahren etc., leicht nachweisen, und man wendet diese Methode vorzugsweise dann an, wenn die arsenige Säure mit nicht

zu fettreichen organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

Fig. 138.



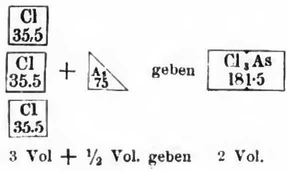
Volumenverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Ein Volumen Arsenchlorürdampf enthält:

1/4 Vol.	Arsendampf	37·5 Gewthle.
1 1/2 "	Chlorgas	53·25 "
1 Vol.	Arsenchlorür	90·75 Gewthle.

Das direct gefundene specifische Gewicht stimmt damit sehr gut.

Es vereinigen sich demnach 1/2 Volumen Arsendampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Arsenchlorürdampf, und es ist die volumetrische Zusammensetzung des letzteren analog und proportional jener des Phosphorwasserstoffs und Phosphorchlorürs und jener des Arsenwasserstoffs, wie nachstehende graphische Darstellung versinnlicht.



Jodarsen.

Jodarsen. Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: J_3As ist eine feste, ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit. Auch ein Bromarsen: Br_3As ist dargestellt. Es ist eine ebenfalls feste, aber weisse Masse.

Antimon.

Syn. Spiessglanz.

Symbol: Sb. Verbindungsgewicht = 122. Atomgewicht Sb = 122. Volum- und Molekulargewicht unbekannt. Specif. Gewicht 6·7.

Das Antimon besitzt eine bläulich weisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt bei etwa 450°C. und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. Eigenschaften.

An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene, rothglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung zu Chlorür oder Chlorid, gelöst. Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Antimonchlorid.

In schmelzendem Zustande absorbirt es Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so grosse Uebereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dass es, trotz seines in physikalischer Beziehung vollkommen metallähnlichen Charakters, mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, und daher auch zu dieser gestellt wird.

Vorkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel gebunden und an Sauerstoff. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen wird weiter unten die Rede sein. Vorkommen.

Gewinnung. Es wird hüttenmännisch dargestellt. Die wesentlichen Momente des Verfahrens sind folgende: Gewinnung.

Grauspiessglanzerz, das gewöhnlichste Antimonerz, wird aus dem Gestein ausgeschmolzen, hierauf geröstet, worauf aller Schwefel des Schwefelantimons verbrennt und das Antimon oxydirt wird; das so geröstete Erz wird dann in mässiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als Regulus ausscheidet.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Dass das käufliche gewöhnlich Arsen enthält, ist insofern wichtig zu wissen, als Das käufliche Antimon ist arsenhaltig.

zur Bereitung mancher als Arzneimittel wichtiger Antimonverbindungen und Antimonpräparate dient und selbe, wenn man käufliches Antimon anwendet, dadurch arsenhaltig werden können.

Von Arsen befreit man das käufliche Antimon durch Schmelzen mit $^{1}/_{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium in die Schlacke geht. Doch muss das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Schwefelantimon, 42 Thln. Eisenfeile, 10 Thln. wasserfreiem schwefelsaurem Natrium und 2 Thln. Holzkohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Einige Verbindungen des Antimons scheinen schon den Alten bekannt gewesen zu sein. Das Metall wurde aber erst im 15ten Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Seine Verbindungen haben vorzüglich Proust und Berzelius näher kennen gelehrt.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man nimmt zwei eigenthümliche Oxydationsstufen des Antimons an. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Antimon		Sauerstoff		Antimon		Sauerstoff
SbO_3 oder $Sb_2\Theta_3$ = Antimonoxyd . . .	122	:	24	oder	244	:	48.
SbO_5 oder $Sb_2\Theta_5$ = Antimonsäureanhydrid	122	:	40	oder	244	:	80.

Das erste dieser Oxyde ist eine schwache Base, das zweite ein Anhydrid. Beide sind durch Kohle und Wasserstoff leicht reducirbar.

Eine früher angenommene Oxydationsstufe, SbO_4 oder $Sb\Theta_2$, wird gegenwärtig als eine Verbindung der beiden obigen: als antimonsaures Antimonoxyd: $SbO_3, SbO_5 = 2(SbO_4)$ oder $Sb_2\Theta_3, Sb_2\Theta_5 = 4(Sb\Theta_2)$, fast allgemein betrachtet.

Antimonoxyd.

Syn. Antimonige Säure. Anhydrid der antimonigen Säure.

SbO_3 — Verbindungsgewichtsformel.
$Sb_2\Theta_3$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 146. Molekulargewicht = 292. Proc. Zusammensetzung: Antimon 83·56; Sauerstoff 16·44.

Eigenschaften.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüthe und Antimonocker, theils in wohlausgebildeten, glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems von weisser bis gelblich-grauer Farbe, oder auch als erdiger, amorpher Ueberzug anderer Antimonerze.

Auch künstlich lässt es sich krystallisirt erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Octaëdern, es ist demnach dimorph.

Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weissen Dämpfe des gebildeten Antimonoxyds zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiessglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes, weisses Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in antimonsaures Antimonoxyd, welches nicht flüchtig ist; es kann daher nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermaassen als Säure und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen sind giftig und wirken brechenerregend.

Das Antimonoxyd und seine Salze wirken bei innerlichem Gebrauche brechenerregend.

Antimonsäure.

Syn. Metantimonsäure.

Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
$HSbO_6$ oder HO, SbO_5	$HSb\Theta_3$

Verbindungsgewicht = 171. Molekulargewicht = 171. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 0·58; Antimon 71·34; Sauerstoff 28·08.

Eigenschaften.

Man erhält diese Säure durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure oder Königswasser, wobei das Antimon sich in ein weisses Pulver verwandelt, welches in Wasser kaum spurenweise löslich ist, aber Lackmus röthet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $HSbO_6$ oder $HSb\Theta_3$. Man betrachtet diesen Körper als eine einbasische Säure: Metantimonsäure, welche sich zur eigentlichen, für sich nicht bekannten Antimonsäure: H_3SbO_8 oder $H_3Sb\Theta_4$, ebenso verhält, wie die Metaphosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure.

Antimonsäureanhydrid.

Erhitzt verliert die Metantimonsäure Wasser und verwandelt sich in Antimonsäureanhydrid: SbO_5 oder $Sb_2\Theta_5$, welches ein blass citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt, in Wasser und Säuren ebenfalls nicht oder nur schwierig löslich. Geglüht entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd, ein weisses unschmelzbares Pulver.

Durch Behandlung von Antimonchlorid mit Wasser erhält man einen weissen Niederschlag, welcher ebenfalls als Metantimonsäure bezeichnet

Pyroantimonsäure.

wurde, gegenwärtig aber auch wohl Pyroantimonsäure genannt wird. In der That stimmt seine Zusammensetzung mit jener der Pyrophosphorsäure überein, und wird durch die Formeln H_2SbO_7 oder $H_4Sb_2\Theta_7$ ausgedrückt.

Antimon und Wasserstoff.

Es ist eine Verbindung des Antimons mit Wasserstoff bekannt, welche die grösste Analogie mit dem Arsenwasserstoffgase darbietet, das

Antimonwasserstoffgas.

H_3Sb	H_3Sb
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 125. Volumgewicht unbekannt.
Proc. Zusammensetzung: Antimon 97·60; Wasserstoff 2·40.

Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, angezündet, mit grünlichweisser Flamme, aus der sich ein weisser Rauch erhebt, verbrennend.

Analogien desselben mit dem Arsenwasserstoffgase.

Seine Bildungsweisen und sein Verhalten sind denen des Arsenwasserstoffs ganz analog. Wird Zink mit einer verdünnten Säure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich neben viel Wasserstoff dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porzellan schwarze Flecken von Antimon ab, und durch eine an einer Stelle glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Wasserstoff und in Antimon, welches sich als glänzender Metallspiegel in der Röhre abscheidet.

Antimonsauerstoffverbindungen geben daher im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer, geeigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äusseres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber, Ag_3Sb, aus. Reiner und concentrirter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Antimonwasserstoffgas durch Behandlung von Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür; aber ganz rein konnte es bisher nicht gewonnen werden, und daher ist auch sein Volumgewicht, sowie seine volumetrische Zusammensetzung unbekannt. Der Analogie nach zu schliessen, wäre letztere mit jener des Arsenwasserstoffs übereinstimmend.

Antimon und Schwefel.

Auch die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind seinen Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich: Die Schwefelverbindungen des Antimons sind ebenfalls Sulfosäuren.

$Sb\,S_3$ oder $Sb_2 S_3$ = Antimonsulfür,

$Sb\,S_5$ oder $Sb_2 S_5$ = Antimonsulfid.

Beide Verbindungen sind Sulfosäuren und lösen sich als Sulfosalze in Schwefelalkalien auf.

Antimonsulfür.

$Sb\,S_3$ — Verbindungsgewichtsformel. $Sb_2 S_3$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 170. Molekulargewicht = 340. Proc. Zusammensetzung: Antimon 71·80; Schwefel 28·20. Specif. Gewicht 4·6 bis 4·7.

Grauspiessglanzerz. Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blättrige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein etwas geringeres specifisches Gewicht zeigt und Nichtleiter der Elektricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in schweflige Säure und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Theile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiessglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiessglanzerzes, und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige, braune bis hyacinthrothe Masse darstellt. Eine ähnliche Verbindung kommt ferner im Mineralreiche als Rothspiessglanzerz, in rothen Krystallen nach der Formel: $Sb\,O_3$, $2\,Sb S_3$ oder $Sb_2 O_3$, $Sb_2 S_3$ zusammengesetzt vor. Spiessglanzglas.

Hepar und *Crocus Antimonii* sind obsolete, pharmaceutische Präparate, die ebenfalls Oxysulfurete des Antimons, d. h. Verbindungen von Antimonsulfür mit Antimonoxyd sind. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd ist der Kermes oder Mineralkermes der Pharmacie, ein dunkelrothes Pulver. Hepar, Crocus Antimonii. Mineralkermes.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, reducirt. Das Antimonsulfür lässt sich künstlich durch Zusammen-

schmelzen seiner Bestandtheile, oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittelst Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangerother Niederschlag.

Das käufliche Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) ist beinahe immer arsenhaltig. Es werden daher die aus solchem Schwefelantimon dargestellten Präparate meist auch arsenhaltig.

Schwefel-antimon-haltige Mineralien.

Schwefelantimon bildet einen Bestandtheil sehr zahlreicher Mineralien, in denen es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist.

So kommt es mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit vor, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrikenit, ferner als dunkles Rothgültigerz, Schwarzgültigerz und Miargyrit.

Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz. Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglaserz. Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, als Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen: den Polybasit. Mit Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefelarsen, die sogenannten Fahlerze.

Antimonsulfid.

Syn. Fünffach-Schwefelantimon. Goldschwefel. *Sulfur auratum.*

SbO_5	Sb_2S_5
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 202. Molekulargewicht = 404. Proc. Zusammensetzung: Antimon 60·39; Schwefel 39·61.

Eigenschaften.

Das Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid erhält man durch Fällung des Antimonchlorids mit Schwefelwasserstoff, oder durch Behandlung des Antimonsulfid-Schwefelnatriums (SbS_5, $3NaS$ oder Sb_2S_5, $3Na_2S$) oder $2(Na_3Sb\Theta_4)$ mit einer Säure, als schön orangerothes Pulver (SbS_5, $3NaS + 3HCl = SbS_5 + 3HS + 3NaCl$ oder $Sb_2S_5, 3Na_2S + 6HCl = Sb_2S_5 + 3H_2S) + 6NaCl$. Beim Erhitzen zerfällt das Antimonsulfid in Schwefel und Antimonsulfür. Seine übrigen Eigenschaften sind denen des Antimonsulfürs analog.

Goldschwefel, Sulfur auratum Antimonii.

Das Antimonsulfid ist ein vielfach angewandtes Arzneimittel. Es führt in der Medicin und Pharmacie den Namen Goldschwefel oder *Sulfur auratum Antimonii.* Es ist eine wohl charakterisirte Sulfosäure und verbindet sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen.

Antimon und Chlor.

Man unterscheidet zwei den Oxyden proportionale Verbindungen:

$SbCl_3$ = Antimonchlorür,
$SbCl_5$ = Antimonchlorid.

Antimonchlorür.

$SbCl_3$ Verbindungsgewichtsformel. | $SbCl_3$ Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 228·5 Proc. Zusammensetzung: Antimon 53·39; Chlor 46·61.

Antimonchlorür führte bei den älteren Chemikern die Bezeichnung Antimonbutter: Butyrum Antimonii.

Das Antimonchlorür oder Dreifach-Chlorantimon stellt eine weisse, krystallinische, butterartige, bei 72° C. schmelzende, und bei 230° C. siedende Masse dar, welche ihrer Consistenz wegen von den älteren Chemikern **Antimonbutter**, ***Butyrum Antimonii***, genannt wurde.

Algarothpulver.

An der Luft zerfliesst es zu einer trüben Flüssigkeit; aber mit viel Wasser zusammengebracht, wird es unter Abscheidung eines weissen Niederschlags zersetzt, der unter dem Namen **Algarothpulver** früher in der Medicin Anwendung fand, und eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür ist. Seine Formel ist: $SbCl_3, 5\,SbO_3$ oder $2(SbCl_3) + 5\,Sb_2\Theta_3$. Wenn man das Antimonchlorür, vor dem Vermischen mit Wasser, mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure, oder auch mit Salzsäure versetzt, so kann es mit viel Wasser vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Das Antimonchlorür ist ein in der Chirurgie angewandtes Aetzmittel.

Das Antimonchlorür wirkt sehr **ätzend**, man wendet es daher in der Medicin als Aetzmittel, und seine Auflösung zum Bronziren des Eisens an.

Man erhält es durch Einwirkung von Chlor auf **überschüssig** vorhandenes Antimon; am einfachsten aber durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Antimon und 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes der abgedampften Lösung.

Antimonchlorid.

$SbCl_5$ Verbindungsgewichtsformel. | $SbCl_5$ Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 299·5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 40·41; Chor 59·59.

Antimonchlorid.

Das Antimonchlorid ist eine farblose, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von schwach saurem Geruche, beim Erhitzen Chlor abgebend und sich in Antimonchlorür verwandelnd. Auch an andere Stoffe, namentlich organische, giebt es leicht einen Theil seines Chlors ab. Mit Wasser zerfällt es unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Pyroantimonsäure (vergl. weiter oben S. 302).

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Ueberschuss des letzteren. Antimon, als Pulver in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid.

Antimon und Arsen.

Kommt im Mineralreiche in der Verbindung $SbAs_3$, dem Arsenik-Antimon, vor.

Bor.

Symbol B. Verbindungsgewicht = 11. Atomgewicht B = 11 (hypothetisch). Specif. Gewicht 2·68.

Das Bor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar. Man kann es nämlich in zwei von einander nicht unwesentlich verschiedenen Zuständen erhalten: als krystallisirtes und als amorphes Bor.

Krystallisirtes Bor.

1. Krystallisirtes Bor. Es ist noch nicht gelungen, das krystallisirte Bor vollkommen rein zu erhalten. So wie man es bisher erhielt, bildet es bald dunkelgranatrothe, bald honiggelbe oder licht-hyacinthrothe, bald endlich auch wohl völlig farblose Krystalle, deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem, nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade und zeigen deshalb, obgleich im Allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei sehr beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und grösser als die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant jedenfalls gleich. Das krystallisirte Bor widersteht bei stärkstem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Im Chlorgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor; im Stickoxydgase erhitzt, verbrennt es als amorphes Bor ebenfalls mit blendender Feuererscheinung zu Borsäure und Stickstoffbor.

Säuren wirken weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rothgluth aufgelöst.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die das Bor sonst begleitenden Stoffe, die davon bisher nicht vollständig getrennt werden konnten, sind: Kohlenstoff, der im krystallisirten Zustande als Diamant beigemengt ist, und Aluminium. Es ist wohl möglich, dass man durch die Entdeckung des krystallisirten Bors der künstlichen Darstellung des Diamants um einen Schritt näher gerückt ist.

Amorphes Bor.

2. Amorphes Bor. Hell chokoladefarbenes Pulver, ohne Spur von Krystallisation; in der Rothgluth bei Ausschluss des Sauerstoffs unschmelzbar; an der Luft erhitzt sehr leicht und mit grossem Glanze

verbrennend, während das krystallisirte Bor selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, sich nur oberflächlich oxydirt. Salpetersäure, Königswasser, concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren es zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reductionsmittel. Im Wasserdampf geglüht, entwickelt es Wasserstoffgas und verwandelt sich in Borsäure; im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt, liefert es Schwefelbor unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Auch auf Chlormetalle wirkt es in hoher Temperatur reducirend; es wird Chlorbor gebildet und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die durch ein Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze ist nicht hinreichend, das Bor zu schmelzen.

Unter der Bezeichnung graphitartiges Bor, wurde früher eine dritte allotropische Modification des Bors beschrieben, graphitähnliche, hexagonale, zuweilen etwas röthliche Blättchen vom Glanze des Diamants, aber vollkommen undurchsichtig, welche sich indess bei einer späteren genaueren Untersuchung als eine Verbindung von Bor mit Aluminium ergab.

Vorkommen. Freies Bor ist in der Natur bisher noch nicht gefunden. Die in der Natur vorkommende Verbindung des Bors ist die Borsäure. Vorkommen.

Darstellung. Das krystallisirte Bor erhält man durch Einwirkung von Aluminium auf Borsäure in einem Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse wird nach einander mit Natronlauge, kochender Salzsäure und endlich mit einer Mischung von Salpetersäure und Flusssäure behandelt, um Aluminium, Eisen und Silicium zu entfernen. Dabei erhält man meist etwas Boraluminium (graphitartiges Bor). Das krystallisirte Bor erhält man auch aus dem amorphen, durch Glühen von amorphem Bor mit Aluminium, und Auflösen des dann ganz mit Borkrystallen durchsetzten Aluminiums in Salzäure, wobei die Borkrystalle zurückbleiben. Das amorphe Bor bildet sich bei der Darstellung des krystallisirten neben diesem, oder durch Glühen eines Gemenges von Borsäure, Natrium und Kochsalz. Ausserdem wird es auch durch Glühen von entwässertem Borax mit amorphem Phosphor gebildet. Gay-Lussac und Thénard erhielten es durch Erhitzen von Borsäure mit Kalium: Darstellung.

$$BO_3 + 3K = 3KO + B,$$

oder:

$$B_2\Theta_3 + 6K = 3K_2\Theta + 2B.$$

Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten. Geschichtliches.

Bor und Sauerstoff.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff: die Borsäure. Ueber die Zusammensetzung dieses Oxydes, so wie überhaupt Bor und Sauerstoff.

über das Verbindungsgewicht des Bors herrscht noch grosse Unsicherheit, und hat man dem Borsäureanhydrid die Formeln BO_2, BO_3 und B_2O_6 gegeben.

Borsäure.

H_3BO_6 oder $3HO, BO_3$ Verbindungsgewichtsformel.

$H_3B\Theta_3$ Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 62. Procentische Zusammensetzung: Bor 17·74; Sauerstoff 77·42; Wasserstoff 4·84.

Nach obiger Formel wäre die Borsäure eine dreibasische Säure, und enthielte drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffverbindungsgewichte; allein gegen die Richtigkeit dieser Formel machen sich allerlei Bedenken geltend. Die Säure von dieser Zusammensetzung verliert nämlich schon durch anhaltendes Erwärmen auf 80°C. Wasser, und zwar 2 Verb.-Gew., so dass es scheint, als ob dieses als solches, nämlich als Krystallwasser, in der Säure enthalten wäre. Nimmt man dies an, so wäre die Formel der Borsäure $HBO_4 + 2$ aq. oder $HB\Theta_2, H_2\Theta$, und die Borsäure daher einbasisch; da sie aber erfahrungsgemäss zwei Reihen von Salzen bildet, so kann auch diese Formel nicht die richtige sein und müsste jedenfalls verdoppelt, also $H_2B_2O_8 + 4$ aq. oder $H_2B_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$ geschrieben werden. Andererseits aber sprechen wieder gewisse Erfahrungen für die dreibasische Natur der Säure.

Eigenschaften.

Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle dar, von schwach bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, verliert schon, anhaltend auf 80°C. erhitzt, 2 Verb.-Gew. Wasser, bei 160°C. schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, verliert bei noch stärkerem Erhitzen abermals Wasser und verwandelt sich in Anhydrid oder wasserfreie Borsäure: $H_3BO_6 - 2HO = HBO_4$; $2HBO_4 - 2HO = B_2O_6$ oder $H_3B\Theta_3 - H_2\Theta = HB\Theta_2$; $2(HB\Theta_2) - H_2\Theta = B_2\Theta_3$.

Borsäureanhydrid.

Das Borsäureanhydrid, B_2O_6 oder $B_2\Theta_3$, ein farbloses, durchsichtiges, sehr hartes Glas (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze, und treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Wird wasserfreie Borsäure längere Zeit an der Luft liegen gelassen, so wird sie undurchsichtig, weiss, zerfällt zu Pulver, und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft wieder in Borsäure.

Ihre Auflösung röthet Lackmus und bräunt Curcumapapier.

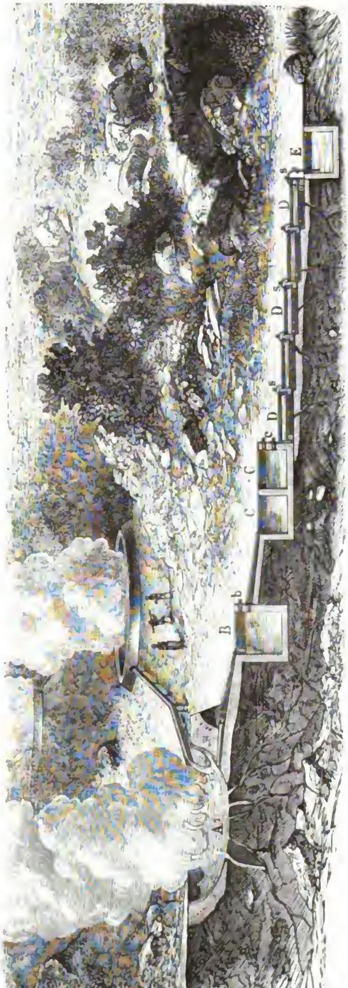
Die Borsäure ist in Wasser ziemlich schwierig löslich, und eine kochend heiss gesättigte Lösung derselben setzt beim Erkalten $^2/_3$ der gelösten Säure in Krystallen wieder ab. Ihre Auflösung röthet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaction, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt lässt, ist ausserordentlich empfindlich und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken.

Ihre weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme.

Auch in Weingeist ist sie löslich. Ihre weingeistige Lösung brennt mit charakteristischer, intensiv grüner Flamme, oder was dasselbe ist, Borsäure ertheilt der Flamme

des Weingeistes eine grüne Färbung. Auch diese Reaction ist sehr empfindlich. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verdampft sie in ihren wässerigen Lösungen in nicht unerheblicher Menge mit dem Wasserdampfe, in noch reichlicherer Menge in weingeistiger Lösung, weil in letzterem Falle eine flüchtige Borsäureverbindung (Borsäureäther) entsteht.

Fig. 139.



Die Borsäure ist an und für sich eine schwache Säure; allein wegen ihrer Feuerbeständigkeit treibt sie beim Erhitzen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus, wenn dieselben flüchtiger sind.

Alle borsauren Salze sind Flussmittel.

Die borsauren Salze sind meist schwierig auflöslich. Alle sind aber leicht schmelzbar und befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man gewisse borsaure Salze (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur theils als freie Borsäure, theils an Basen gebunden. Von den in der Natur vorkommenden Salzen der Borsäure ist das borsaure Natrium noch am häufigsten vorkommend. Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vul-

cane und mehreren heissen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen in Italien: in den sogenannten *Maremme di Toscana*. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei ***Monte Cerboli***, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen ***Fumarole***. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedend heiss gesättigten Lösung von borsaurem Natrium mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren der rohen, käuflichen toscanischen Borsäure, aus kochender, verdünnter Schwefelsäure kann man reine gewinnen. Die rohe wird fabrikmässig in Italien gewonnen, indem man die Fumarolendämpfe bei Monte Cerboli in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lange andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich in Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Säure.

Diese Gewinnung im Grossen versinnlicht Fig. 139 (vor. S.).

Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte Tümpel: Lagoni, in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes abgelassen, während der erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen *DDD* geleitet und hier bis zur Krystallisation concentrirt; dies geschieht ebenfalls durch die heissen Dampfstrahlen der Fumarole.

Bor und Stickstoff.

Bor und Stickstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit dem Stickstoff bekannt, der

Borstickstoff.

BN	BN
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 25. Proc. Zusammensetzung: Bor 43·76; Stickstoff 56·24.

Eigenschaften und Darstellung.

Eigenschaften und Darstellung. Leichtes, weisses, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und

Kali entwickeln daraus in der Glühhitze Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Borsäure:

$$BN + 6HO = H_3BO_6 + H_3N,$$

oder:

$$BN + 3H_2\Theta = H_3B\Theta_3 + H_3N.$$

Im reinen Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlich weissem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlich-weisser Flamme zu Borsäure.

Man erhält den Borstickstoff durch Glühen von wasserfreiem borsaurem Natrium mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Es entsteht bei dieser Operation Borstickstoff, Chlornatrium, Wasser und Borsäure. Borstickstoff bildet sich auch direct: durch Einwirkung atmosphärischer Luft, oder von Stickstoff auf Bor bei hoher Temperatur, — durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei Rothgluth, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks entweicht; und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte, und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff. Borstickstoff erhält man endlich durch Erhitzen von 1 Thl. geschmolzener und sehr fein zerriebener Borsäure mit 2 Thln. Harnstoff bis zum Glühen, und Auslaugen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser.

Bor und Schwefel.

Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt im Schwefeldampfe mit rothem Licht zu **Schwefelbor**, welches bisher noch nicht rein erhalten werden konnte. Auch beim Glühen des Bors im Schwefelwasserstoffgas bildet sich Schwefelbor. *Bor und Schwefel.*

Bor und Chlor.

Es ist nur *eine* Verbindung des Bors mit Chlor bekannt, das *Bor und Chlor.*

Chlorbor.

BCl_3	BCl_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 117·5. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 58·75. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 4·071, gefunden 4·035. Proc. Zusammensetzung: Bor 9·28; Chlor 90·72.

Farbloses, an der Luft dicke weisse Dämpfe bildendes, stechend-sauer riechendes Gas, welches sich in Berührung mit Wasser in Chlor- *Eigenschaften und Darstellung.*

wasserstoff und Borsäure verwandelt (daher das Rauchen an der Luft), und durch Abkühlung sich zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei + 17° C. siedenden Flüssigkeit verdichten lässt. Mit wenig Wasser scheint es auch ein festes Hydrat bilden zu können.

Man erhält das Chlorbor durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Borsäure und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas. Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor in hoher Temperatur wird es gebildet.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Nimmt man an, dass das Verbindungsgewicht des Chlorbors, wie bei allen analogen Verbindungen, 2 Volumina entspricht, und vergleicht das gefundene Volumgewicht des Chlorbors mit dem unter der Voraussetzung berechneten: dass 1 Volumen Chlorborgas $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas enthält, so erfährt man das Gewicht des in einem Volumen Chlorborgas enthaltenen Bordampfes, wenn man von dem Volumgewichte des Chlorbors das Gewicht von $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas abzieht.

1 Vol. Chlorbor wiegt . . .	58·75 Gewthle.
davon ab $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor	53·25 „
bleibt als Rest	5·50 Gewthle.

Diese Zahl, das Gewicht des in 1 Vol. Chlorborgas enthaltenen Bordampfs repräsentirend, ist genau halb so gross wie das Verbindungsgewicht des Bors, setzen wir letzteres = $\frac{1}{2}$ Volumen, so entstehen:

2 Volumina Chlorbor durch Condensation von 3 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Bordampf:

1 Vol. Bordampf	11·0 Gewthle.
3 Vol. Chlorgas	106·5 „
2 Vol. Chlorbor	117·5 Gewthle.

Da wir aber nicht wissen, ob die 5·5 Gewthle. Bor wirklich $\frac{1}{2}$ Vol. repräsentiren, so ist natürlich der ganze Calcul nur ein hypothetischer.

Bor und Brom.

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung: $B\,Br_3$.

Bor und Fluor.

Bor und Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Fluorbor.

BF_3	BF_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungs- und Molekulargewicht = 68. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 34. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2·36, gefunden 2·37. Proc. Zusammensetzung: Bor 16·2; Fluor 83·8.

Eigenschaften und Darstellung.

Farbloses Gas von erstickendem Geruch und stark saurem Geschmack, an der Luft dicke, weisse Dämpfe ausstossend, welche davon herrühren,

dass das Fluorbor mit grosser Begierde aus der Luft Wasser anzieht. Wasser löst sein 700 bis 800 faches Volumen Fluorborgas auf. Die verdünnte Lösung des Gases in Wasser zersetzt sich in Borsäure und eine besondere Säure: die Borfluorwasserstoffsäure, welche wenig gekannt, wahrscheinlich aber der Kieselfluorwasserstoffsäure (s. unten) analog ist.

Fluorborgas erhält man durch sehr starkes Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure:

$$B_2O_6 + 3\,CaF = Ca_3BO_6 + BF_3$$

oder: $$2\,B_2\Theta_3 + 3\,\Theta aF_2 = \Theta a_3B_2\Theta_3 + 2\,BF_3.$$

Auch die Volumenverhältnisse dieser Verbindung stimmen mit jenen des Chlorbors überein.

Silicium.

(Kiesel.)

Symbol Si. Verbindungsgewicht = 14. Atomgewicht Si = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) hypothetisch = 28. Molekulargewicht Si Si hypothetisch = 56. Specif. Gewicht (Wasser = 1): 2·490.

Das Silicium kann in zwei allotropischen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

1. Krystallisirtes Silicium. Grössere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und Hochofen-Graphit, oder lange sechsseitige eisengraue, im reflectirten Lichte röthliche und wie Eisenglanz irisirende Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern sind, und fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver geben. Krystallisirtes Silicium.

Das krystallisirte Silicium ist härter als Glas, zeigt ein specifisches Gewicht von 2·49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissgluth schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlensaurem Kalium zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Kieselsäure. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemische von Salpetersäure und Flusssäure, sowie beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Auch im geschmolzenen Aluminium und geschmolzenen Zink ist es löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in Krystallen ab. In trockenem Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu liquidem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Kieselsäure über.

Amorphes Silicium.

2. Amorphes Silicium. Dunkelbraunes, die Finger stark beschmutzendes Pulver. Nichtleiter der Elektricität, löslich in Flusssäure und beim Erhitzen in atmosphärischer Luft, oder im Sauerstoffgase sich leicht entzündend und theilweise zu Kieselsäure verbrennend. — Wird es dagegen bei Luftabschluss geglüht, so wird es unlöslich in Flusssäure, und verbrennt auch beim stärksten Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr. Durch die Hitze des galvanischen Stromes schmilzt es zu einer Kugel, welche Glas ritzt.

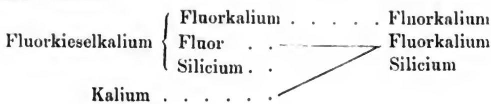
Vorkommen.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen; wir werden das Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Silicium erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium mit dem 20 bis 40 fachen Gewichte wohl getrockneten Fluorkieselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Ferner erhält man es, indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitet; oder endlich und zwar am leichtesten, durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Fluorkieselkalium, Natrium und Zink.

Das amorphe Silicium erhält man durch Einwirkung von Kalium auf Fluorkieselkalium. Die Theorie des Vorgangs ist durch nachstehendes Schema erläutert:



Geschichtliches.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

Silicium und Sauerstoff.

Es ist nur ein Oxyd des Siliciums genauer gekannt, nämlich:

	Silicium		Sauerstoff		Silicium		Sauerstoff
SiO_2 oder $Si\Theta_2$ = Siliciumsäure	14	:	16	oder	28	:	32

Aber ausser diesem Oxyde noch eine weitere, aus Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Verbindung, früher als Siliciumoxyd bezeichnet, richtiger jedoch Siliciumhydroxyd genannt; es kommt ihm nämlich die Formel: Si_2O_3H oder $Si_2\Theta_3H_2$ zu.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselsäureanhydrid. Kieselerde.

SiO_2 — Verbindungsgewichtsformel.

$Si\Theta_2$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 30. Molekulargewicht = 60. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46·66; Sauerstoff 53·34. Specif. Gewicht des Bergkrystalls 2·6 (Wasser = 1).

Das Kieselsäureanhydrid stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselerde.

Krystallisirte Kieselerde: Bergkrystall.

1. Krystallisirte Kieselerde. Die reinste krystallisirte Kieselerde ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform: ein reguläres sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist. Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure nicht angegriffen, von letzterer aber ziemlich lebhaft. Auch kaustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Amorphe Kieselsäure Opal.

2. Amorphe Kieselsäure. Diese Modification findet sich im Mineralreiche als Opal, ein derbes, glasartiges, halbdurchsichtiges oder durchscheinendes Mineral von Glasglanz und sehr verschiedener Farbe. Die künstlich bereitete amorphe Kieselsäure stellt ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, welches durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist.

Beide Modificationen der Kieselsäure schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern, und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Kieselsäurehydrat.

Kieselsäurehydrat. Versetzt man die concentrirte, wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Diese Gallerte ist die eigentliche Kieselsäure oder das Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser verliert und sich in amorphe Kieselsäure verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man gallertige Kieselsäure, d. h. Kieselsäurehydrat. Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich vielleicht das Gelöstsein der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heissen

Quellen auf Island und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters. Man hat der gallertigen Kieselsäure die Verbindungsgewichtsformeln H_2SiO_4 oder $H_4Si_2O_8$ (H_4SiO_4) gegeben, welche aber hypothetischer Natur sind.

Lösliche Kieselerde. Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässeriger Lösung als lösliche Kieselerde gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so entsteht kein Niederschlag, und das Kieselsäurehydrat bleibt gelöst. Diese Lösung enthält aber ausserdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt man dieselbe in ein Gefäss, dessen Boden aus einer Scheidewand von vegetabilischem Pergament (Pergamentpapier) besteht (Dialysator) und senkt dieses Gefäss so weit in ein grösseres mit destillirtem Wasser gefülltes, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen in gleichem Niveau steht, Fig. 140, so gehen allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand, und finden sich nun im äusseren Wasser, die Kieselsäure bleibt aber im Dialysator in Lösung zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kieselerde aber so gut wie keines. Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, dass gewisse, namentlich aber krystallisirbare Stoffe ein grosses, amorphe, gallertige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und letztere Colloidsubstanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen Osmose. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwerthung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Colloidsubstanzen trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Fig. 140.



Dialyse.

Die wässerige Lösung des Kieselsäurehydrats röthet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Einwirkung von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen. Einmal ausgeschieden ist dieses Kieselerdehydrat in Wasser

nicht mehr löslich. Zur Trockne abgedampft, hinterlässt die Lösung eine glasige, in Wasser unlösliche Masse.

Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, ihrer Feuerbeständigkeit wegen aber treibt sie selbst als Anhydrid in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus, und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Die Salze der Kieselsäure kommen in der Natur in Gestalt der sogenannten Silicate sehr häufig vor. In diesen Silicaten scheint die Kieselsäure auf verschiedene Weise gebunden zu sein, indem nämlich viele derselben auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen, beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silicats durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt.

Silicate; sie gehören zu den verbreitetsten Mineralien.

Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silicate zerlegt, indem sich Silico-Fluorwasserstoff und Wasser bildet. Es beruht hierauf das Aetzen des Glases durch Flusssäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Kieselsäure gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde und findet sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, bestehen zum grössten Theile aus Kieselsäure oder aus Silicaten. Krystallisirte Kieselsäure findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, — die amorphe im Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, Kieselsinter und Kieselguhr. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen, sind unter anderen: Feldspath, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Die Kieselsäure ist ferner ein Bestandtheil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulcanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geisir auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kieselsinter, bilden. Erwähnenswerth ist ferner ihr Vorkommen als Hüttenproduct in den Spalten des Gestells und den Eisensauen der Hochöfen. Diese Kieselsäure stellt seidenglänzende Fasern dar, die in concentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppirt sind. — Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen davon enthält. In erheblicherer Menge findet sie sich in der Asche der Halme der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohrs und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselsäuregehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichts der Asche von Equisetum besteht aus Kieselsäure) wird dieselbe

Im Mineralreiche bildet sie zahlreiche Mineralien.

Im Pflanzenreiche findet sie sich in grösserer Menge in den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Im Thierreiche besonders in Infusorienpanzern und den Vogelfedern.

häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche tritt zwar die Kieselsäure mehr zurück, doch findet sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien: das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Haide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Proc. Kieselsäure. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselsäure vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proc. der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselsäure nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Darstellung.

Darstellung. Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt amorphe Kieselsäure zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselsäure erhalten werden. Wie man die lösliche erhält, wurde bereits weiter oben beschrieben.

Siliciumhydroxyd

Siliciumhydroxyd: Si_2O_3H oder $Si_2\Theta_3H_2$, bildet sich bei der Zersetzung des sogenannten Siliciumhydrochlorürs durch Wasser von 0° (vgl. unten). Es ist ein weisses, leichtes, lockeres Pulver, auf 300° C. erhitzt, zu Kieselerde verbrennend. Auch von fixen Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwickelung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kalium oder Ammonium gelöst; es ist überhaupt vermöge seiner grossen Neigung, sich zu Kieselsäure höher zu oxydiren, ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

SiH_2	SiH_4
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 16. Molekulargewicht = 32. Proc. Zusammensetzung: Silicium 87·5; Wasserstoff 12·5.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas

Farbloses Gas, welches so, wie es gewöhnlich erhalten wird, sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme, unter Auftreten eines weissen Rauches verbrennt. Vollkommen rein aber ist es ähnlich dem reinen Phosphorwasserstoffgase nicht selbstentzündlich, entzündet sich jedoch schon bei geringer Temperaturerhöhung. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Lässt man Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen und hält in di

Flamme eine Schale von weissem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete Kieselsäure bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist es unlöslich und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Aetzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt; im Chlorgas entzündet es sich.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs und des Chloraluminiums, bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als positivem Pole, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff auch etwas Siliciumwasserstoff, reichlich aber, wenn man die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren (vergl. weiter unten) erhaltene Schlacke mit Salzsäure behandelt. Ist die Salzsäure so weit verdünnt, dass sie das Aluminium nur wenig angreift, so entsteht unter Mitwirkung des Stromes sogleich eine Entwickelung von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas. Rein erhält man es durch die Behandlung eines bei der Einwirkung von Alkokol auf Siliciumhydrochlorür (siehe unten) gebildeten Productes mit Natrium.

Silicium und Stickstoff.

So wie das Bor, verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direct mit dem Stickstoff der Atmosphäre.

Stickstoff-Silicium

Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weisse bis bläuliche, dem Bergkork (einem feinfilzigen Asbest) ähnliche Masse dar welche mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Mit Wasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlensaures Ammonium und amorphe Kieselerde. Es zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Silicium und Salzbildner.

Siliciumchlorid.

Syn. Chlorkiesel.

$SiCl_2$	$SiCl_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 85. Molekulargewicht = 170. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 85. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosphärische Luft = 1) berechnet 5·8905; gefunden 5·939. Specif. Gewicht des liquiden: 1·52 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Silicium 16·47; Chlor 83·53.

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid stellt ein sehr dünnflüssiges, farbloses Fluidum dar, welches an der Luft saure, weisse Dämpfe ausstösst und bei 59°C. siedet.

In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselsäure: $SiCl_2 + 2HO = 2HCl + SiO_2$ oder $SiCl_4 + 2H_2\Theta = 4HCl + Si\Theta_2$.

Leitet man seinen Dampf durch ein weissglühendes Porzellanrohr, so verwandelt es sich theilweise in Siliciumoxychlorür: Si_2Cl_3O oder $Si_2Cl_6\Theta$, eine bei + 137° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich schon an der Luft, rascher durch das Wasser unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt.

Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid bildet sich neben anderen Producten:

Siliciumchlorosulfhydrat. **Siliciumchlorosulfhydrat**: $Si_2Cl_3S_2H$ oder $SiCl_3SH$ nach der Gleichung: $2SiCl_2 + 2HS = Si_2Cl_3S_2H + HCl$ oder $SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl$, als eine farblose, unangenehm stechend riechende, bei + 96° siedende, an feuchter Luft sich in Kieselerde, Salzsäure und Schwefel zersetzende Flüssigkeit. Brom verwandelt sie in Siliciumchlorobromür, Si_2Cl_3Br oder $SiCl_3Br$, eine dem Siliciumchlorid ähnlich riechende, bei + 80° siedende Flüssigkeit. Alle diese Umsetzungen lehren, dass die wahre Formel des Siliciumchlorids nicht $SiCl_2$, sondern Si_2Cl_4 oder $SiCl_4$ ist, was auch durch das Nachfolgende bestätigt wird.

Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle im Chlorgasstrome glüht.

Volumetrische Zusammensetzung. Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumchlorids ist 85. Darin sind enthalten: 14 Gewichtstheile Silicium und 71 Gewichtstheile Chlor; diese letzteren aber entsprechen 2 Volumina Chlorgas ($2 \times 35·5 = 71$). In dem normalen Productvolumen = 2 Vol. sind demnach 4 Vol. Chlorgas = 142 Gewichtstheilen Chlor, mit 28 Gewichtstheilen Siliciumdampf vereinigt. Supponiren wir, diese Gewichtszahl entspreche einem Volum Siliciumdampf, so hätten wir folgendes Verhältniss:

½	Vol. Siliciumdampf	 14	Gewthle.
2	„ Chlorgas	 71	„
1	Volumen Siliciumchlorid	. . 85	Gewthle.

Oder:

1	Vol. Siliciumdampf	 28	Gewthle.
4	„ Chlorgas	 142	
2	Vol. Siliciumchlorid	 170	Gewthle.

Siliciumhydrochlorür: Si_2Cl_3H oder $SiCl_3H$. Wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich neben Siliciumchlorid eine Chlorverbindung des Siliciums, welche chlorärmer ist als das Chlorid, und ausserdem noch Wasserstoff enthält; sie wurde früher als Siliciumchlorür bezeichnet, erhält aber passender den obigen Namen. Sie kann ihrer Zusammensetzung nach als Siliciumchlorid betrachtet werden, in welchem 1 Verb.- oder Atomgew. Cl durch H ersetzt ist. Sie stellt ein farbloses, sehr leicht bewegliches Liquidum von heftigem Geruch dar, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend. Ihr Siedepunkt liegt annähernd bei + 36° C. Ihr Dampf, mit Luft gemengt, ist explosiv, sehr leicht entzündlich, und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird das Siliciumhydrochlorür in amorphes Silicium, in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser von 0° wird es momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Siliciumhydroxyd verwandelt. Chlor führt es in Siliciumchlorid und Salzsäure über. Siliciumhydrochlorür.

Ausserdem sind ein Siliciumsesquichlorür: Si_2Cl_3 oder Si_2Cl_6, eine farblose, leicht bewegliche, bei — 14° krystallinisch erstarrende und bei 146° siedende Flüssigkeit, welche bei beginnender Rothgluth in Siliciumchlorid und Silicium zerfällt, — sowie mehrere Siliciumoxychloride, worunter das am genauesten studirte Si_2Cl_3O oder $Si_2Cl_6\Theta$, dargestellt. Die Bromverbindungen des Siliciums sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich; ebenso die Jodverbindungen.

Siliciumfluorid.

Syn. Fluorkiesel. Fluorsilicium.

SiF_2	SiF_4
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 52. Molekulargewicht = 104. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 52. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 3·603; gefunden 3·57. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26·92; Fluor 73·08.

Farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck liquid erhalten werden kann. Eigenschaften.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; die Zersetzung ist eigenthümlicher Art; es scheidet sich nämlich gallertige Kieselsäure aus, und es bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Silicium-

chloride nach müsste Fluorsilicium und Wasser Flusssäure und Kieselsäure geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den, durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoff.

Kieselfluorwasserstoffsäure: HF, SiF_2 oder $2(HF)SiF_4$.

Diese Säure, zweckmässiger vielleicht Silicofluorwasserstoff genannt, ist demnach eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Verbindungsgewicht Siliciumfluorid mit 1 Verbindungsgewicht Fluorwasserstoff, oder 1 Molekül Siliciumfluorid und 2 Molekülen Fluorwasserstoff, und ihre Bildung, bei der Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser erfolgt nach der Formelgleichung:

$$3SiF_2 + 2HO = SiO_2 + 2(HF, SiF_2),$$

oder: $$3(SiF_4) + 2H_2\Theta = Si\Theta_2 + 2([HF]_2 SiF_4)$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium: KF, SiF_2 oder $2(KF)SiF_4$, und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$HF, SiF_2 + KO = KF, SiF_2 + HO,$$

oder: $$(HF)_2 SiF_4 + K_2\Theta = (K_2F)_2 SiF_4 + H_2\Theta.$$

Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumfluorids ist = 52. 1 Vol. Siliciumfluorid enthält demnach nach der Analogie des Siliciumchlorids:

Volumenverhältnisse.

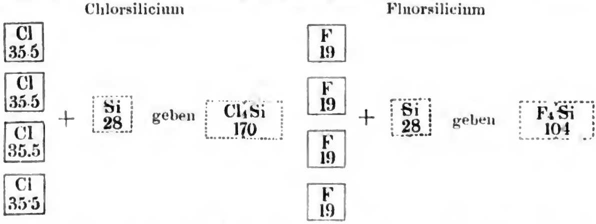
½ Vol.	Siliciumdampf	14 Gewthle.
2 „	Fluor	38 „
1 Vol.	Siliciumfluorid	52 Gewthle.

Und in 2 Vol. sind demnach enthalten:

1 Vol.	Siliciumdampf	28 Gewthle.
4 „	Fluorgas	76 „
2 Vol.	Fluorsilicium	104 Gewthle.

Die (hypothetische) volumetrische Zusammensetzung des Chlor- und Fluorsiliciums versinnlichen nachstehende graphische Darstellungen:

Chlorsilicium Fluorsilicium



4 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol. 4 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

wobei die punktirten Quadrate nach A. W. Hofmann's Vorgang andeuten sollen, dass diese räumlichen Grössen hypothetisch sind.

Darstellung. Darstellung. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines

Gemenges von Fluorcalcium und Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Statt der Kieselsäure kann auch Glaspulver genommen werden. Glas ist nämlich ein Silicat. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: $+ SiO_2 + 2CaF + H_2S_2O_8 = Ca_2S_2O_8 + SiF_2 + 2HO$ oder $Si\Theta_2 + 2\text{Ca}F_2 + 2H_2S\Theta_4 = 2(\text{Ca}S\Theta_4) + SiF_4 + 2H_2\Theta$. Auch hier machen sich die Gründe geltend, welche für die Verdoppelung der Formel des Siliciumchlorids sprechen, so dass also die Formel des Fluorsiliciums nicht SiF_2, sondern richtiger Si_2F_4 oder SiF_4 geschrieben werden muss, was natürlich der Consequenz halber auch zur Verwandlung der Formel der Kieselerde SiO_2 in Si_2O_4 oder $Si\Theta_2$ führt.

Chemische Technik und Experimente.

Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffgases zu zeigen, genügt es, die Silicium-Magnesium enthaltende Schlacke, welche man bei der Darstellung des Magnesiums nach Deville's Verfahren erhält (s. weiter unten), in einem offenen Glase in mässig starke Salzsäure zu werfen. Steht eine grössere Menge der Schlacke zu Gebote, so kann man das Gas unter Wasser austreten lassen, ähnlich wie Phosphorwasserstoffgas, wo dann jede Gasblase, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, mit grossem Glanze verbrennt. Einen hierzu geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 141. Selbstentzündung des Siliciumwasserstoffs.

Man bringt die gröblich gepulverte Schlacke in das kleine Fläschchen und verschliesst selbes luftdicht durch einen doppelt-durchbohrten Stopfen, oder eine doppelt - tubulirte Kautschukkappe. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende weite Gasleitungsröhre auf, welche, wie die Abbildung verdeutlicht, in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, und giesst durch die Trichterröhre in kleinen Portionen concentrirte Salzsäure ein. Die Gasentwickelung beginnt sogleich. Es ist dahin zu sehen, dass durch das Eingiessen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosion veranlassen könnte.

Fig. 141.



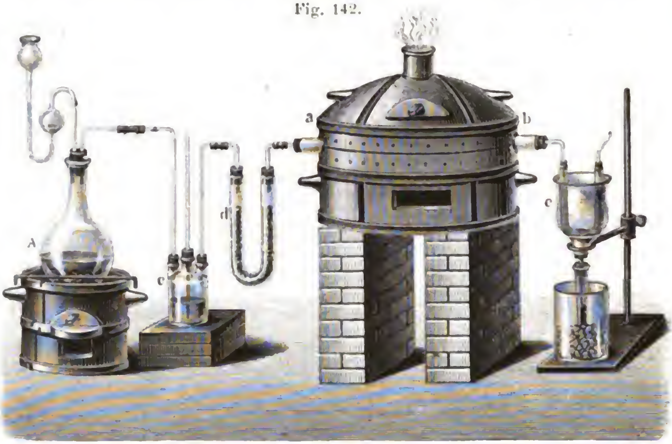
Es ist zweckmässig, zur Entwickelung des Gases nur die schwarzen, mit kleinen metallischen Blättchen durchsetzten Stücke der Schlacke zu verwenden und dieselben nur gröblich zu zerstossen. Zu feines Pulver bewirkt die Bildung von zu viel Schlamm. (Wöhler.)

Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 142 (a. f. S.) abgebildete Apparat.

Man mischt Kieselsäure mit ihrem gleichen Gewichte Kienruss recht innig und fügt so viel Oel zu, dass das Ganze einen festen Teig bildet, den man zu Kugeln formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub, glüht sie im ver- Darstellung des Siliciumchlorids.

schlossenen Tiegel, und bringt sie hierauf in das quer durch einen Ofen gesteckte Porzellanrohr *a b*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, in *d*

Fig. 142.



getrocknet und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das Ableitungsrohr *e* führt die Dämpfe des Siliciumchlorids in ein U-förmiges Glasrohr, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht und an seinem unteren Theile einen Schnabel besitzt, der in die trockene Proberöhre mündet, worin man das Chlorsilicium aufsammeln will. Von aufgelöstem überschüssigem Chlorgase befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

des Fluorsiliciums.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 143.

Zersetzung desselben durch Wasser.

Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in einem Glascylinder befindliche, den Boden desselben etwa 13 Millimeter hoch bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser. — Brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich, und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giesst das Wasser erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet.

Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da

in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Dieser Versuch erläutert die gallertige Ausscheidung der

Fig. 143.



Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff.

Symbol C. Verbindungsgewicht = 6. Atomgewicht Ɵ = 12. Molekulargewicht ƟƟ = 24 (hypothetisch). Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1): 12 (hypothetisch). Specif. Gew. des Dampfes atmosph. Luft = 1: 0·8316 (hypothetisch). Specif. Gewicht: des Diamants 3·52; des Graphits 2·09—1·8.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise als der Phosphor und andere Elemente, ein Beispiel der Allotropie dar, und die allotropischen Modificationen dieses Elementes sind derart verschieden in ihren Eigenschaften, dass nur die absolute Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, dazu berechtigt, in ihnen ein und dasselbe Element mehr oder weniger rein anzunehmen. Reiner Kohlenstoff sind: 1. der Diamant, 2. der Graphit. Aber auch die sogenannte organische Kohle, das Residuum der Verbrennung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt, besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff. Allotropie des Kohlenstoffs.

1. Diamant. Der Diamant ist vollkommen reiner krystallisirter Kohlenstoff. Derselbe bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoctaëder. Die Krystalle des Diamants sind sehr vollkommen spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant Diamant.

bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Es ist nicht entschieden, wodurch diese verschiedenen Färbungen bedingt werden; doch scheinen sie von sehr geringen Mengen beigemengter färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Sein Pulver erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamante, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser", d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nächst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper (mit Ausnahme vielleicht des Bors) übertroffen wird, so kann er auch nur durch sein eigenes Pulver: den Diamantbord, geschliffen werden. Er ist Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben selbst elektrisch. Bei Luftabschluss mit unseren gewöhnlichen Feuerungsmitteln erhitzend, gelingt es nicht, den Diamant zu schmelzen oder gar zu verflüchtigen. Wird er aber zwischen die Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie gebracht, so verändert er sein Ansehen, wird grau, metallisch glänzend, zerreiblich und ist in eine, den sogenannten Cokes vollkommen ähnliche Masse von graphitähnlichem Ansehen verwandelt.

Der Diamant ist nächst dem Bor der härteste aller Körper, kann in Graphit verwandelt werden.

Graphit.

2. Graphit. Auch der Graphit, oder das sogenannte Reissblei ist reiner krystallisirter Kohlenstoff, allein Krystallform und physikalische Eigenschaften sind von denen des Diamants wesentlich verschieden. Der Graphit krystallisirt nämlich in Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blätterig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Der Graphit besitzt eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu den sogenannten Bleistiften), und besitzt eine nahezu zehnmal geringere Härte als der Diamant, ist sonach sehr weich. Auch sein specifisches Gewicht ist geringer als das des Diamants. Während das specifische Gewicht des Diamants 3·5 beträgt, ist das des Graphits = 2·5 bis 1·8. Während ferner der Diamant Nichtleiter der Elektricität ist, ist der Graphit Leiter derselben. Der natürlich vorkommende Graphit enthält gewöhnlich etwas Eisen, zuweilen auch Silicium beigemengt.

Organische Kohle.

3. Organische Kohle. Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Thierorganismus zusammensetzenden Materien, ent-

halten Kohlenstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so werden sie bekanntlich zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannichfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritt der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt und entweicht als solche; bei unvollständigem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen, der grösste Theil des Kohlenstoffs als sogenannte Kohle, ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Stoffen, die die Asche organischer Körper bilden, zurück.

Künstlich dargestellter reiner Kohlenstoff.

Der von diesen Verunreinigungen befreite, und durch Verbrennung organischer Körper künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Russ), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende, compacte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind, und ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht besitzen.

Allen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs gemeinsame Eigenschaften.

Die allen drei Modificationen des Kohlenstoffs: dem Diamant, dem Graphit und der organischen Kohle, gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende: Alle drei Modificationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar oder verflüchtigbar, sonach bei Abschluss der Luft vollkommen feuerbeständig und in allen bekannten Lösungsmitteln gänzlich unauflöslich. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie mehr oder weniger leicht zu Kohlensäure. Graphit und Diamant sind viel schwieriger verbrennlich, als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur, wenn in reinem Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, während die Holzkohle z. B. schon an der Luft erhitzt, verbrennt. Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei Weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches am einen Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen, oder durch den Verwesungsprocess organischer, namentlich pflanzlicher Stoffe gebildet werden, als solche aber, wie bereits oben bemerkt, noch keineswegs reinen Kohlenstoff darstellen, sind: die Holzkohle, die Thierkohle (das sogenannte Beinschwarz), die Torfkohle und die fossilen Kohlen, worunter man Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und die sogenannten Cokes (durch Destillation von empyreumatischen Stoffen befreite Steinkohle) begreift.

Das äussere Ansehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden, und im Wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Structur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche

Holzkohle. Holzkohle noch genau die Structur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch genau unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält ausser Kohlenstoff etwa 1 Proc. Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Proc. Asche. Sie wird im Grossen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf gewonnen. Die Thierkohle oder das sogenannte Beinschwarz ist Kohle, erhalten durch Glühen von Knochen, Blut oder anderen thierischen Substanzen. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Sie ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (phosphorsaurem Kalk) und enthält ausserdem noch Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur entweicht.

Thierkohle.

Fossile Kohlen: Bildung derselben. Die fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle und Anthracit, sind Mineralien, die aus einem, dem Verkohlungsprocesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprocesse organischer Körper entstanden sind, in Folge dessen wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen, und Pflanzen überhaupt zwischen geschichteten Steinen als sogenannte Kohlenlager, als Anthracit, Steinkohle oder Braunkohle eingeschlossen finden.

Ihr relatives Alter. Die fossilen Kohlen ordnen sich ihrem relativen Alter nach, mit den jüngsten beginnend, wie folgt: 1. Braunkohle, 2. Steinkohle, 3. Anthracit. Obgleich nun aber die Braunkohle die jüngste der fossilen Kohlen ist, so ist dieselbe doch allen Thatsachen nach lange vor menschlicher Zeit als Holzmasse abgelagert, und es lässt sich daraus auf das Alter der Steinkohle und des Anthracits ein ungefährer Schluss ziehen. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit von 94 bis 98 Proc.

Cokes. Cokes (Kohks) nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohle zurückbleiben, und welche daher hauptsächlich als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhalten werden. Sie sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter.

Die fossilen Kohlen dienen namentlich als Feuerungsmaterial zur Erzeugung hoher Hitzegrade, bedürfen aber, um zu brennen, eines sehr guten Zuges. Auch zur Leuchtgasbereitung finden sie ausgedehnte Anwendung.

Russ. Russ (Kienruss, Lampenruss) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man selben den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Russ sind, ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in ihrer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niederer Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Theil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandtheil einen sehr feinen Lampenruss.

Alle diese Arten sogenannter organischer Kohle sind in ihren Eigenschaften modificirt durch die in denselben enthaltenen Beimengungen, ihren Aggregatzustand, ihren Ursprung u. s. w. Alle nehmen Theil an den jeder Art von Kohlenstoff gemeinsamen Charakteren.

Die Pflanzen- (Holz-) und Thierkohle aber zeigen gewisse höchst merkwürdige Eigenthümlichkeiten, die den anderen Kohlenstoffmodificationen und Kohlearten, wie der Steinkohle etc., mehr oder weniger abgehen. *Eigenthümliches Verhalten der Pflanzen- und Thierkohle,*

Der Holz- und Thierkohle kommt nämlich ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase zu, welches so bedeutend ist, dass 1 Volumen Kohle 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken vermag. Die Holzkohle besitzt diese gasabsorbirende Kraft in höherem Grade als die Thierkohle, und es scheint dieselbe in geradem Verhältnisse zu ihrer Porosität zu stehen. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade in Folge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaft, absorbirt sie Riechstoffe und Wasserdampf und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, dass grössere Massen fein zertheilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulnisswidrig in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Conservationsmittel für Fleisch, des Wassers bei Seereisen, durch Aufbewahrung desselben in innen oberflächlich verkohlten Tonnen, als Heil- und Reinlichkeitsmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren (Kohlenkissen) u. s. w. *gegen Gase.* *gegen Riech- und Faulnissstoffe.*

Noch merkwürdiger aber ist ihre Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich **Farbstoffe**, **Alkaloide**, **Bitterstoffe** und **Metalloxyde**. Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der Holzkohle, als **Entfärbungsmittel**, im Grossen vorzugsweise bei der Zuckerraffination angewendet. Von der Eigenschaft, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m. *gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, so wie gegen Metalloxyde.*

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Wenn Kohle mit Metalloxyden gemengt einer sehr starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reducirt, während gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird. Auch anderen Oxyden vermag die Kohle bei höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs zu entziehen. Sie findet daher vielfach als **Reductionsmittel** Anwendung. Obgleich sonach bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff *Die organische Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reductionsmittel.*

gleich Null ist, wie aus seiner Unveränderlichkeit an der Luft hervorgeht, so steigert sich bei höherer Temperatur dieselbe so sehr, dass der Kohlenstoff dann den Sauerstoff anderen Körpern, wie Metalloxyden, ganz oder zum Theil zu entziehen vermag. Auch auf die Oxyde nicht-metallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reducirend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu schwefliger Säure, die Phosphorsäure zu Phosphor reducirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist, wie bereits oben näher auseinandergesetzt wurde, ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im reinen Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien (Provinz Minas-Geraës), in Ostindien, auf Borneo und im südlichen Afrika (am Cap). Er kommt theils eingewachsen im Conglomerat und dem Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse. Interessant ist die neuerdings constatirte Auffindung von Diamanten im Xanthophyllit, einem Minerale des Urals. Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reissblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiss und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur und Yps. Die Modification des Kohlenstoffs, welche wir Graphit nennen, bildet sich aber auch beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hochofenbetriebe (Hochofengraphit), wo er sich beim langsamen Erstarren des Gusseisens zum Theil in grossen Krystallen ausscheidet. Im Pflanzen- und Thierreiche findet sich der Kohlenstoff als Bestandtheil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Thierorganismus bildenden Verbindungen, ist also hier ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Thierreich selbst. Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der geschichteten Gesteine. Dieselbe ist über alle Theile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet; besonders mächtig tritt sie aber in England, am Rhein, an der Ruhr und in Sachsen und Schlesien auf.

Darstellung.

Darstellung. Es ist bisher noch nicht gelungen, den Diamant künstlich darzustellen. Graphit dagegen kann durch Weissglühen von 2 Thln. Eisenfeile, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Kienruss erhalten werden. Sehr reinen amorphen Kohlenstoff erhält man durch längeres Glühen von Lampenruss im bedeckten Tiegel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff wurde als eigenthümliches Element zuerst von Lavoisier angenommen und im reinen Zustande im Diamant erkannt. Die Verflüchtigung des Diamants im Focus des Brennspiegels wurde schon 1694 von der Florentiner Akademie *della Crusca* wahrgenommen.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist, so ergiebt sich hieraus selbstverständlich eine kaum übersehbare Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, die eigentlich hier nun abgehandelt werden müssten. Aus Zweckmässigkeitsgründen ist man aber übereingekommen, alle Kohlenstoffverbindungen, die den Charakter organischer Stoffe an sich tragen, für sich gesondert abzuhandeln und zwar in der organischen Chemie, welche als die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen definirt werden kann. Wir werden daher hier nur diejenigen Kohlenstoffverbindungen besprechen, welche man, als eines ausgesprochenen organischen Charakters entbehrend, zu den anorganischen Verbindungen zu stellen pflegt, welche aber allerdings ebenso gut in der organischen Chemie abgehandelt werden könnten. **Verbindungen des Kohlenstoffs.**

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Wir handeln hier nur zwei dieser Oxyde ab. Diese sind: **Kohlenstoff und Sauerstoff.**

		C		O		Ȼ		Θ
CO	= Kohlenoxyd	6	:	8	oder ȻΘ . .	12	:	16
CO_2	= Kohlensäureanhydrid . .	6	:	16	oder $ȻΘ_2$ . .	12	:	32

Wir wollen mit letzterer Verbindung beginnen.

Kohlensäure.

Syn. Kohlensäureanhydrid.

CO_2 oder C_2O_4	$ȻΘ_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 22 oder 44. Molekulargewicht = 44. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 22; specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 1·5246, gefunden 1·529. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 27·68; Sauerstoff 72·32. Absolut. Gewicht 1000 CC. wiegen 22 Krith (1 Krith = 0·0896 Grm.) = 1·9712 Grm.

Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen stellt die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach säuerlichem, prickelndem Geruch und Geschmack dar, welches um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft ist, und Lackmustinctur schwach und vorübergehend röthet. **Eigenschaften.**

der gasförmigen Kohlensäure.

Das Kohlensäuregas ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung brennender Körper; selbe verlöschen darin augenblicklich. Auch den Respirationsprocess der Thiere vermag es nicht zu unterhalten, und Thiere und Menschen ersticken daher darin. In solcher Menge eingeathmet, in der es gerade nicht erstickend wirkt, oder auch wohl in grösserer Menge in Lösung durch den Magen in den Organismus gebracht, äussert es bestimmte Wirkungen. Es ruft eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmachten, Kopfschmerz und Betäubung hervor.

Das Kohlensäuregas ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 760^{mm} Barometerstand absorbirt 1 Vol. Wasser 1·7967 Vol. Kohlensäuregas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für das Gas in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Vol. Wasser von 15° C. nur noch 1·002 Vol. Bei stärkerem Drucke dagegen verhalten sich die absorbirten Gewichtsmengen der Kohlensäure dem Drucke einfach proportional. Die Volumensmengen bleiben aber dieselben. 1 Liter Wasser nimmt also bei 15° C. z. B. unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären immer 1·002 Liter Kohlensäure auf; da aber die Dichtigkeit des Gases in diesem Falle sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhält, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3 und 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus grosser Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen, nach aufgehobenem, höherem Drucke, den Ueberschuss ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Aqua carbonata.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser, künstlich bereitet *Aqua carbonata* oder auch wohl Sodawasser genannt, besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinroth. Die Röthung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämmtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlesäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser und den künstlichen kohlesäurehaltigen, moussirenden Getränken: dem Champagner, Bier, der Brauselimonade. Das Perlen und Schäumen dieser Getränke beruht auf dem Entweichen eines Theils der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist ein coërcibles Gas. Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet sie sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° C. erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Drucke von 27, und bei einer Temperatur von — 30° C. bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30° C. die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären. Man kann übrigens Kohlensäure auch bei der

Temperatur, welche liquides Ammoniak beim Verdunsten im luftleeren Raume erzeugt, flüssig erhalten.

Eigenschaften der liquiden,

Die **liquide Kohlensäure** ist eine farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche, mit Wasser nicht mischbare und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Der Ausdehnungscoëfficient der liquiden Kohlensäure ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender, als der des Gases. Das specifische Gewicht der liquiden Kohlensäure beträgt bei — 10·8°C.: 0·9989, bei + 7·9°C.: 0·9067. Sie verdunstet ausserordentlich rasch und erzeugt dabei eine so grosse Verdunstungskälte, dass die Temperatur auf — 79°C. sinkt. Sie ist schlechter Elektricitätsleiter, eine chemisch sehr indifferente Substanz und röthet Lackmus, wie es scheint, nicht.

der festen Kohlensäure

Feste Kohlensäure. Wird die liquide Kohlensäure bis auf — 70°C. abgekühlt, oder lässt man sie verdunsten, wobei, wie soeben bemerkt wurde, die Temperatur bis auf — 79°C. sinkt, oder lässt man bei der Temperatur, welche flüssiges Ammoniak im Vacuum erzeugt, einen Druck von 3 bis 4 Atmosphären auf Kohlensäure einwirken, so erstarrt sie zu einer festen, schneeähnlichen Masse.

Die feste Kohlensäure ist eine weisse, schneeähnliche, oder auch wohl glasartige feste Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist und deshalb, und wegen ihrer niedrigen Temperatur nur langsam an der Luft verdunstet. Sie scheint auch in cubischen Krystallen erhalten werden zu können. Bei — 57°C. schmilzt sie und übt dann einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um 1 Atmosphäre. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, so kann man sie eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die feste Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut beeinträchtigt. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so empfindet man einen Schmerz, wie wenn man ein glühendes Eisen berührt hätte, und es bildet sich eine Brandblase.

Mittelst der festen Kohlensäure kann man sehr beträchtliche Temperaturerniedrigungen erzielen. Vermischt man sie nämlich mit Flüssigkeiten, welche sich mit ihr nicht chemisch vereinigen, bei so niedriger Temperatur auch nicht erstarren, und selbst sehr flüchtig sind, wie z. B. mit Aether, einer erst in der organischen Chemie näher zu beschreibenden Flüssigkeit, so kann man mit einem derartigen Gemische Pfunde von Quecksilber in wenig Minuten zum Gefrieren bringen, und unter Umständen (bei raschem Evacuiren unter der Luftpumpe) eine Temperatur von — 100°C. erzielen.

Die Kohlensäure kann sonach alle drei Aggregatzustände annehmen.

Die Kohlensäure ist eine schwache Säure,

Das, was wir für gewöhnlich Kohlensäure nennen, ist ein **Anhydrid** und enthält keinen Wasserstoff. Die **wirkliche** Kohlensäure, deren Formel nach ihren Salzen $H_2 C_2 O_6$ oder $(HO)_2 C_2 O_4$ oder $H_2 \text{Ͼ} \Theta_3$ geschrieben

wird von Kali absorbirt, werden muss, ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in ihren Salzen. Sie ist eine der schwächsten Säuren und wird daher aus ihren Verbindungen durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben, wobei sie sofort in Wasser und Anhydrid zu zerfallen scheint. Da letzteres gasförmig ist, so erfolgt, wenn eine ihrer Verbindungen durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die Erscheinung des sogenannten Aufbrausens.

Auf der Löslichkeit oder Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen beruhen mehrere für die Kohlensäure charakteristische Erscheinungen. Das Kohlensäuregas wird nämlich von Kalilösung, oder auch wohl von festem Kali, vollständig und rasch absorbirt, eine Thatsache, von der man praktische Anwendung macht, wenn es sich darum handelt, die Kohlensäure aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder ihr Volumverhältniss zu bestimmen. Ihre Absorption durch Kali beruht darauf, dass sie sich mit dem Kali chemisch vereinigt und zwar zu einem Salze, welches in vorhandenem Wasser sich auflöst, bei Abwesenheit von Wasser aber fest ist.

und trübt Kalkwasser. Kohlensäuregas in Kalkwasser geleitet, bewirkt darin sogleich Trübung und bald die Bildung eines weissen Niederschlags. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, benutzt man vorzugsweise zu ihrer Erkennung, indem sie sich dadurch von anderen Gasen unterscheidet. Sie beruht darauf, dass sich die Kohlensäure, falls sie nicht im Ueberschusse einwirkt, mit dem im Kalkwasser enthaltenen Kalke zu einem unlöslichen und daher niederfallenden Salze: zu kohlensaurem Calcium, vereinigt.

Reduction der Kohlensäure durch Kohle, durch Kalium und Natrium. Beim Glühen mit Kohle wird der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen und sie in Kohlenoxyd verwandelt. Wird aber Kohlensäuregas über zum Glühen erhitztes Kalium- oder Natriummetall geleitet, so entziehen diese Metalle der Kohlensäure ihren Sauerstoffgehalt vollständig und scheiden daraus schwarze pulverförmige Kohle ab. Kein anderer Körper vermag aus der Kohlensäure auf ähnliche Art Kohle abzuscheiden. Dieser Versuch ist vorzugsweise deshalb interessant, weil er lehrt, dass in dem farblosen Gase: der Kohlensäure, wirklich Kohle enthalten ist.

Bildung und Vorkommen. **Bildung und Vorkommen.** Die Bildung der Kohlensäure ist eine sehr mannigfache, und es gehört daher diese Verbindung zu den verbreitetsten in der Natur. Kohlensäure bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs: des Diamants, Graphits und der gewöhnlichen Kohle; bei der Verbrennung aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen Körper, daher bei dem Brennen jedes Lichts, jeder Cigarre, des Holzes in unseren Oefen u. s. w.; bei der Verwesung der organischen Körper, einem Vorgange, welcher in seinem Wesen der Verbrennung sehr ähnlich, ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht und sehr lange Zeiträume beansprucht; bei anderen Oxydationen und Zersetzungen organischer Körper: bei der Fäulniss derselben und bei der Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte und des Zuckers überhaupt. Kohlensäure bildet sich ferner bei der Einwirkung gewisser Sauerstoffverbindungen auf kohlen-

stoffhaltige Körper, beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, bei der Einwirkung salpetersaurer Salze auf kohlenstoffhaltige Substanzen, beim Verbrennen des Kohlenoxydes, bei dem Respirationsprocesse und überhaupt beim Stoffwechsel der Thiere und Menschen, endlich bei im Erdinnern vor sich gehenden, häufig noch nicht näher erklärten vulcanischen Processen. Bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Hitze oder durch stärkere Säuren, sowie beim Glühen von Metalloxyden mit Kohle wird ebenfalls Kohlensäure gebildet.

Als Gas im freien Zustande findet sich die Kohlensäure in der Natur vor Allem in der atmosphärischen Luft und zwar dem Volumen nach etwa 0·04 Proc. derselben betragend, in grösserer Menge in der Ausathmungsluft, zu etwa 4 bis 5 Proc., ferner als Bestandtheil der gasförmigen Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geathmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Gährungsprocesse stattfinden, in Theatern, grossen Versammlungssälen, in Gruben, Schächten, Gährungskellern, sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, dass nachtheilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Athmen erschwert wird, und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Grosse Quantitäten Kohlensäure, durch vulcanische Thätigkeit im Erdinnern gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und anderen Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 300 Kilogramm Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs; ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, dass hineintretende Personen sofort betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass Menschen darin ohne sonderliche Beschwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde geht. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden specifischen Gewichte und dem geringen Diffusionsvermögen des Kohlensäuregases; in Folge desselben sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an und bildet dort eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht; kleinere Thiere gerathen daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulcanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestossen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo die Kohlensäure im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird sie von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von kohlensaurem Eisenoxydul aber Eisensäuerlinge, oder Stahlquel-

Kohlensäureexhalationen.

Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

Säuerlinge und Stahlquellen.

len genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartiger Säuerlinge gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Basen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls ausserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Kalk verbunden, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgszüge bildend; auch im Thierreiche findet sich der kohlensaure Kalk häufig, so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen ganz oder zum grössten Theil aus kohlensaurem Kalk.

Darstellung. **Darstellung.** Man erhält das Kohlensäuregas einfach durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, am besten des kohlensauren Calciums, mit einer stärkeren Säure: Salzsäure oder Salpetersäure. Wenn letztere Säure zur Zersetzung gewählt wird, so erfolgt dieselbe nach beistehenden Formelgleichungen:

$$Ca_2C_2O_6 + 2HNO_6 = 2CaNO_6 + 2HO + C_2O_4,$$

oder: $$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca2NO_3 + H_2O + CO_2.$$

Bei Anwendung von Salzsäure:

$$Ca_2C_2O_6 + 2HCl = 2CaCl + 2HO + C_2O_4,$$

oder: $$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Die liquide und feste Kohlensäure wird mittelst eigener Compressionsapparate dargestellt. Die *Aqua carbonata*, oder das Sodawasser, mit Kohlensäure übersättigtes Wasser, wird durch Einpressen von Kohlensäuregas in mit Wasser gefüllte Gefässe, mittelst Compressionspumpen fabrikmässig gewonnen.

Volumetrische Zusammensetzung. **Volumetrische Zusammensetzung.** Wenn man Kohlenstoff in reinem Sauerstoffgase verbrennt, so erfährt das ursprüngliche Gasvolumen keine Veränderung, woraus folgt, dass die Kohlensäure ein ihrem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff enthalten, und daher eine Verdichtung stattfinden muss.

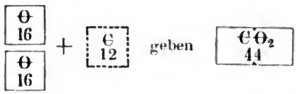
1 Vol. Kohlensäure wiegt	22 Gewthle.
davon ab 1 Vol. Sauerstoff . .	16 „
bleibt als Rest . .	6 Gewthle.

als diejenige Gewichtsmenge Kohlenstoffdampf, welche in 1 Vol. Kohlensäuregas enthalten ist.

Nach der Formel der Kohlensäure C_2O_4 sind darin auf 12 Gewichtstheile Kohlenstoff 32 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten. 32 Gewichtstheile Sauerstoff sind = 2 Volumina Sauerstoff, da das Volumgewicht des Sauerstoffs = 16 ist. Das Volumgewicht des Kohlenstoffs aber ist uns unbekannt und wir vermögen daher nicht mit Bestimmtheit zu sagen, ob die in 1 Vol. Kohlensäure enthaltenen 6 Gewichtstheile Kohlenstoff $^1/_4$ oder $^1/_2$ Volumen, ob ferner die in 2 Vol. Kohlensäure enthaltenen 12 Gewichtstheile Kohlenstoff 1, $^1/_2$ u. s. w. Volumen repräsentiren. Das Verdichtungsverhältniss von $^1/_2$ und 1 zu 1 Vol., oder von 2 und 1 zu 2 Volumina ist aber ein sehr gewöhnliches; es ist nachgewiesen für

Wasser, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, für schweflige Säure, Stickstoffoxydul, Unterchlorigsäureanhydrid u. s. w. Es ist daher wahrscheinlich, dass zu Kohlensäure, und zwar zu 2 Volumina, sich 12 Gewichtstheile = 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 32 Gewichtstheile = 2 Vol. Sauerstoffgas vereinigen, dass sonach das Volumgewicht des Kohlenstoffs = 12 ist.

Unter dieser Voraussetzung gestaltet sich die volumetrische Zusammensetzung der Kohlensäure in graphischer Darstellung wie folgt, wozu wir bemerken, dass die punktirten Linien des Kohlenstoffquadrats auch hier andeuten sollen, dass diese räumliche Grösse eine hypothetische ist.



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Praktische und physiologische Bemerkungen

Praktische und physiologische Bemerkungen. Da die Kohlensäure sich bei so verschiedenartigen Vorgängen in so bedeutenden Mengen entwickelt und irrespirabel ist, so können, wenn von Menschen Räume betreten werden, in denen sie sich in bedeutender Menge angehäuft hat, leicht Unglücksfälle die Folge sein. Namentlich gilt dies von Gährungskellern u. dergl. Ehe man solche Räume betritt, pflegt man sich von der Qualität der darin enthaltenen Luft gewöhnlich dadurch zu überzeugen, dass man, an einer Stange befestigt, eine brennende Kerze in den Raum senkt, oder auch wohl brennendes Stroh hineinwirft. Verlischt die Kerze oder das Stroh, so ist die Luft so mit Kohlensäure geschwängert, dass der Raum nicht ohne Gefahr betreten werden kann. Allein es ist dabei zu bemerken, dass eine Kerze erst dann verlischt, wenn die Luft den vierten Theil ihres Volumens Kohlensäure enthält, eine Luft aber, welche nur 2 Proc. Kohlensäure enthält, sonach eine Menge, bei der jeder Körper fortfährt zu brennen, mehrere Stunden eingeathmet, beunruhigende Zufälle veranlassen kann. Die Entfernung der Kohlensäure aus solchen Räumen bewirkt man, wo es angeht, am einfachsten durch Ventilation, oder durch Substanzen, welche die Kohlensäure chemisch binden, wie gelöschter Kalk oder Ammoniakflüssigkeit. Es möchte die Frage entstehen, woher es kommt, dass die atmosphärische Luft, trotz der ungeheuren Quantitäten Kohlensäure, welche ihr durch die mannigfaltigsten Processe zugeführt werden, dennoch so geringe Quantitäten Kohlensäure enthält. Diese Frage fällt mit der constanten Zusammensetzung der Atmosphäre überhaupt zusammen und wurde bereits Seite 76 und 144 berührt. Die Kohlensäure ist ein Nahrungsmittel für die Pflanzen. Die Pflanzen athmen Kohlensäure ein, entziehen sonach selbe der Luft und zersetzen sie in ihrem Organismus in der Art, dass sie den Kohlenstoff derselben zurückbehalten und den Sauerstoff zum Theil wieder der Luft zurückgeben. Die Thätigkeit der Pflanzen ist sonach in Bezug auf das Verhältniss zur atmosphärischen Luft jener der Thiere gerade ent-

gegengesetzt. Die Thiere verschlechtern die Luft, indem sie ihr fortwährend Sauerstoff entziehen und Kohlensäure zuführen (die ausgeathmete Luft enthält 100mal mehr Kohlensäure, wie die eingeathmete), die Pflanzen dagegen stellen das Gleichgewicht wieder her, indem sie der Luft Kohlensäure entziehen und, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, Sauerstoff entbinden. Indem die Pflanzen die zur Ernährung der Thiere nöthigen Substanzen fortwährend erzeugen und zwar aus den Materien, welche die Thiere entweder in Gasform in die Atmosphäre, oder in flüssiger oder fester Form in ihren Excrementen abscheiden, erscheinen sie einerseits als unentbehrlich für den Bestand lebender Wesen auf unserer Erde, und andererseits als Regulatoren der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, deren Unveränderlichkeit zunächst durch sie bedingt ist.

Das Kohlensäuregas findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und in der Medicin. Man benutzt es zur Darstellung des Bleiweisses und anderer kohlensaurer Salze, es findet als Gas in Form von sogenannten Gasbädern als Heilmittel Anwendung, und wird zur künstlichen Darstellung von Mineralwässern, sowie von moussirenden erfrischenden Getränken benutzt. Die natürlichen Mineralwässer ahmt man künstlich nach, indem man Wasser mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in selbem alle die Salze aufgelöst hat, welche in den natürlichen enthalten sind und zwar in den gleichen Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich in den natürlichen finden. Bier und Champagner sind ebenfalls kohlensäurereiche Getränke. Ihre Bereitung kann aber erst in der organischen Chemie näher besprochen werden.

Kohlenoxyd.

CO oder C_2O_2	ϾΘ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 14 oder 28. Molekulargewicht = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 14. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0·9702, gefunden 0·9674. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 42·86; Sauerstoff 57·14.

igenschaften.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches, permanentes Gas, welches mit brennenden Körpern in Berührung, mit blassblauer, charakteristischer Farbe zu Kohlensäure verbrennt. Es unterhält nicht allein den Respirationsprocess der Thiere nicht, sondern es wirkt positiv schädlich wie ein narkotisches Gift. In einer Luft, welche nur einige Procente Kohlenoxyd enthält, stirbt ein Thier sehr bald. Von diesem Gase rührt hauptsächlich die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder

Ist ein narkotisches Gift und Grund der tödtlichen Wirkung des Kohlendunstes.

in welchem die Ofenklappe geschlossen wurde, bevor noch die Kohlen auf dem Heerde zu glühen aufhörten.

Das Kohlenoxyd ist ein indifferentes Gas und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren, doch geht es eigenthümliche Verbindungen mit Platinchlorür ein. Mischt man es mit seinem gleichen Volumen Chlorgas und setzt das Gemisch dem Sonnenlichte aus, so bildet sich Chlorkohlenoxyd: $COCl$, oder $C_2O_2Cl_2$ oder $\Theta\Theta Cl_2$, welches wir erst in der organischen Chemie näher besprechen werden.

Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt es in Kohle und Kohlensäure: $2CO = C + CO_2$, oder $2C_2O_2 = 2C + C_2O_4$ oder $2\Theta\Theta = \Theta + \Theta\Theta_2$.

Vorkommen. Vorkommen. Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritte und Ueberschusse der Kohle verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure, bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reducirt wird, und dieses erst an der Oberfläche, da, wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blassblaue, leckende Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxydes her.

Darstellung. Darstellung. Man erhält das Kohlenoxyd, indem man einen langsamen Strom von Kohlensäure über glühende Kohlen leitet, die sich in einem Porzellan- oder Glasrohr befinden: $CO_2 + C = 2CO$, oder $C_2O_4 + C_2 = 2C_2O_2$ oder $\Theta\Theta_2 + \Theta = 2\Theta\Theta$. Die Kohlensäure nimmt sonach ebenso viel Kohlenstoff auf, wie sie bereits enthält. Auch durch Glühen von Kreide (kohlensaurem Kalk) mit Kohle, sowie durch Glühen eines Gemenges von Zinkoxyd und Kohle gewinnt man Kohlenoxyd. Am leichtesten aber erhält man es durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure ist ein erst in der organischen Chemie näher zu beschreibendes Oxyd des Kohlenstoffs, dessen Zusammensetzung im wasserfreien Zustande durch die Formel C_4O_6 oder $\Theta_2\Theta_3$ ausgedrückt werden kann. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird der Oxalsäure zuerst ihr sogenanntes Hydratwasser entzogen, und dann zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd: $C_4O_6 = 2CO_2 + 2CO$ oder $\Theta_2\Theta_3 = \Theta\Theta_2 + \Theta\Theta$. Die Kohlensäure entfernt man, indem man das entweichende Gas durch Kalilösung leitet.

Volumetrische Zusammensetzung. Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoffgas im Eudiometer verpufft, so beträgt das Volumen der entstandenen Kohlensäure 2 Vol., demnach genau só viel, wie das Volumen des Kohlenoxydgases. 2 Vol. Kohlenoxydgas vereinigen sich also mit 1 Vol. Sauerstoff und geben 2 Vol. Kohlensäuregas. Im Kohlenoxydgas ist also der Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff dem Volumen nach verbunden, wie in der Kohlensäure.

Das Volumgewicht des Kohlenoxyds ist	14 Gewthle.
davon abgezogen das halbe Volumgewicht des Sauerstoffs	8 „
so bleibt als Rest	6 Gewthle.

die Zahl, welche das Gewicht des mit 8 Gew.-Thln. Sauerstoff in 14 Gew.-Thln. oder einem Volumen Kohlenoxydgas verbundenen Kohlenstoffs ausdrückt. Nun haben wir aber weiter oben Seite 337 das Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes = 12 angenommen, und es besteht unter dieser Voraussetzung 1 Vol. Kohlenoxydgas aus:

$\frac{1}{2}$ Vol.	Kohlenstoffdampf	6 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ „	Sauerstoff	8 „
1 Vol.	Kohlenoxydgas	14 Gewthle.

oder es vereinigen sich ohne Condensation 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Kohlenoxydgas. Graphisch:

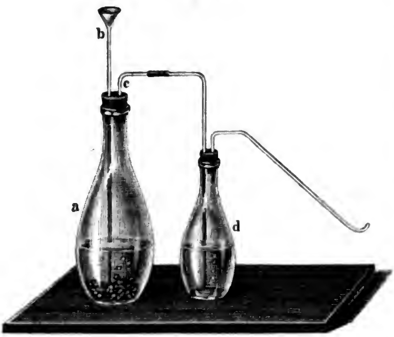
Ɵ 12	+	O 16	geben	ƟO 28
1 Vol.	+	1 Vol.	geben	2 Vol.

Chemische Technik und Experimente.

Gasabsorbirende und entfärbende Kraft der Holzkohle.

Um die gasabsorbirende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumensverminderung des Gases eintritt.

Fig. 144.



Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rothwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug gekocht und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Die Darstellung des Kohlensäuregases ist sehr einfach. Es dient dazu der Apparat Fig. 144.

Darstellung des Kohlensäuregases.

Eine nähere Beschreibung dieses sehr gewöhnlichen Gasentwickelungsapparates erscheint überflüssig. Man bringt in die Entwickelungsflasche Marmorstücke, oder was eine ebenso regelmässige Gasentwickelung giebt, Urkalk, wo er zu Gebote steht (Kreide ist weniger zu empfehlen, da sie eine unregelmässige Entwickelung und ein unreines Gas giebt, besser ist Magnesit), giebt etwas Wasser zu dem Marmor oder Kalk, schüttelt das Ganze ein paar Minuten zur Austreibung der dem Kalke anhängenden Luftblasen, und giesst dann durch die Trichterröhre in kleinen Partien Salzsäure, oder mässig concentrirte Salpetersäure hinzu. Die Gasentwickelung beginnt sogleich unter heftigem Aufbrausen

und wird nun regelmässig im Gange erhalten. Das Gas wird in einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flasche gewaschen und über Wasser aufgefangen. Man erleidet dabei zwar, wegen der nicht geringen Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser, einigen Verlust, der aber durchaus nicht unbequem wird, wenn man die Gasentwickelung stets in lebhaftem Gange erhält. Das aufgesammelte Gas darf man jedoch nicht lange über Wasser stehen lassen. Wenn man das Kohlensäuregas ganz rein haben will, so muss man die ersten sich entwickelnden Partien in die Luft entweichen lassen.

Fig. 145.



Fig. 146.



Experimente mit Kohlensäure.

Folgende Versuche sind vorzugsweise geeignet, die Eigenschaften und die Bildung des Kohlensäuregases zu veranschaulichen.

Lackmustinctur, mit Kohlensäure geschüttelt, wird weinroth gefärbt.

Die Kohlensäure unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein, in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen verlischt.

Das bedeutende specifische Gewicht des Kohlensäuregases und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich durch eine Reihe sehr lehrreicher Versuche veranschaulichen.

Wegen ihres bedeutenden specifischen Gewichtes lässt sich die Kohlensäure in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittelst einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Fig. 145. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt, und die Kohlensäure nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dass man ein, an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt fort, bald aber verlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, wie die Kohlensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon verlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, wo dann der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

Man kann die Kohlensäure mitten durch die Luft aus einem Gefässe in ein anderes Gefäss übergiessen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit. Um diesen Ver-

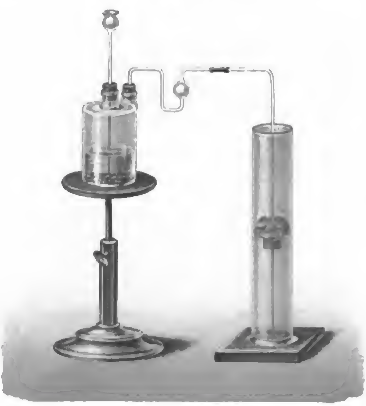
such anzustellen, nimmt man zwei möglichst gleich grosse Glascylinder *A* und *B* (Fig. 146, v. S.), füllt den Cylinder *A* über Wasser mit Kohlensäuregas, verschliesst das offene Ende desselben unter Wasser mit einer passenden Glasplatte, und hebt ihn aus dem Wasser der pneumatischen Wanne. Während nun ein Gehülfe den mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder *B* mit der Mündung nach aufwärts hält, giesst man auf die in der Abbildung dargestellte Weise die Kohlensäure aus dem Cylinder *A* in den Cylinder *B*. Dass die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass nun ein, in den Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen verlöschen wird.

Man kann ferner ein in der Luft brennendes Kerzchen dadurch auslöschen, dass man Kohlensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen möglichst grossen, weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlensäure und giesst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf eine brennende, darunter gestellte Kerze. Sie verlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Die Unfähigkeit der Kohlensäure, die Verbrennung und das Leben der Thiere zu unterhalten und zugleich ihr hohes specifisches Gewicht, lässt sich durch nachstehende, sehr anschauliche Versuche zeigen.

Auf den Boden eines hohen Glascylinders bringe man eine Blech- oder Pappscheibe, auf welche in einem Kreise, der etwa gleichweit vom Rande wie vom Centrum entfernt ist, mehrere Wachskerzchen von verschiedener Länge aufgeklebt sind. Man zündet die Kerzchen an und leitet hierauf durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre einen regelmässigen Strom von Kohlensäuregas ein. Zuerst verlischt das niedrigste Licht, dann das nächst höhere u. s. w.

Fig. 147.



In der Mitte eines ebenfalls möglichst hohen Glascylinders befestigt man eine Holz-, Papp- oder Blechscheibe, die nach einer Seite hin, um dem Gasleitungsrohre den Durchgang zu verstatten, einen Ausschnitt hat, bringt dann auf die Scheibe eine Maus und führt die Gasleitungsröhre eines Kohlensäureentwickelungsapparates bis auf den Boden des Cylinders. Leitet man nun Kohlensäuregas ein, so lebt das Thier fort, bis die Kohlensäureschicht bis zu seinem Kopfe hinaufreicht. Dann stirbt es unter Convulsionen, und gleichzeitig verlischt auch ein brennendes, hineingesenktes Kerzchen in dieser Höhe. Den ganzen Versuch veranschaulicht Fig. 147.

Um die Eigenschaft des Kohlensäuregases, Kalkwasser zu trüben, an-

schaulich zu machen, leitet man in einen, mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlensäuregas. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Fährt man aber mit dem Einleiten des Kohlensäuregases länger fort, so löst sich, indem sich doppeltkohlensaurer Kalk bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Mittelst der Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, lassen sich mehrere auf ihr Vorkommen und ihre Bildung bezügliche Experimente anstellen: Kalkwasser an der Luft stehen gelassen, überzieht sich bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, wodurch ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft erwiesen ist; wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausathmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt, und schon nach wenig Athemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das Vorhandensein der Kohlensäure in der Exspirationsluft ergiebt.

Dass bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man ganz einfach dadurch, dass man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche einige Zeit brennen lässt, und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Um die Identität der durch die Verbrennung von Kohle und von Diamant gebildeten Producte zu zeigen, verbrennt man auf die Seite 84 genau beschriebene Weise ein Stückchen Kohle in Sauerstoffgas und bringt dann Kalkwasser in die Flasche. Es wird sogleich eine deutliche Trübung von kohlensaurem Kalk entstehen. Bringt man statt Kalkwasser etwas Lackmustinctur in die

Fig. 148.



Flasche, so wird selbe weinroth gefärbt werden. Diesen Versuch kann man auch in nachstehender Weise anstellen: An die Ausströmungsöffnung des mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers, Fig. 148, befestige man eine Kugelröhre, in

deren Kugel sich einige Stückchen Holzkohle befinden. Der absteigende Schenkel der Kugelröhre mündet in ein Becherglas, welches Kalkwasser enthält. Lässt man nun Sauerstoffgas ausströmen, so bringt dasselbe, indem es durch das Kalkwasser streicht, in letzterem nicht die geringste Veränderung hervor. Erhitzt man aber die Kohlen in der Kugel mittelst einer untergestellten Lampe, so entzünden sie sich und verbrennen zu Kohlensäure, welche nun sogleich das Kalkwasser stark trüben wird. Befindet sich statt des Kalkwassers, durch Lackmustinctur blau gefärbtes Wasser in dem Becherglase, so wird dasselbe unter gleichen Bedingungen weinroth gefärbt.

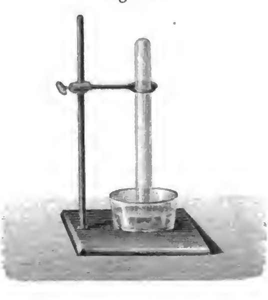
Verbrennung des Diamants.

Um einen Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem einen Ende eines Stückes eines thönernen Pfeifenstiels, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisendrahte befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Sauerstoffgebläse, oder mittelst der Mitscherlich'schen Lampe zum lebhaften Glühen, und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser und Lackmustinctur nachweisen.

Die rasche Absorption des Kohlensäuregases durch Kalilauge macht man in nachstehender Weise anschaulich:

Einen kleinen, etwa 50 CC. fassenden Glascylinder von etwa 13 Millim. im Lichten, füllt man über Wasser mit vollkommen reinem Kohlensäuregas an, verschliesst hierauf, unter Wasser, sein unteres Ende mit einer Glasplatte und bringt ihn mit selber in ein weiteres, mit concentrirter Kalilauge grösstentheils gefülltes Gefäss, am besten ein kleines Zuckerglas derart, dass man erst, wenn das untere Ende der Röhre sich in der Kalilauge befindet, die Glasplatte wegzieht. Ist dies geschehen, so befestigt man den Cylinder mittelst eines Retortenhalters in der in Fig. 149 veranschaulichten Weise, wobei man dahin zu sehen hat, dass das untere Ende des Glascylinders weit genug in die Kalilauge hinabreicht. Bald nachdem das Kohlensäuregas mit der Kalilauge in Berührung gekommen, beginnt letztere in dem Cylinder in die Höhe zu steigen, indem die Kohlensäure absorbirt wird, und nach kurzer Zeit, wenn das Gas rein war, ist es vollständig verschwunden und die ganze Röhre mit Kalilauge gefüllt. Bringt man hierauf mittelst einer gekrümmten Pipette etwas Salzsäure in die Röhre, so wird die absorbirte Kohlensäure wieder frei und sämmtliche Kalilauge dadurch wieder aus der Röhre verdrängt. Letzterer Versuch dient vorzugsweise dazu, um zu zeigen, dass die Kohlensäure, indem sie verschwindet, nicht vernichtet, sondern nur gebunden wird. Dass das Kohlensäuregas auch von Wasser absorbirt wird, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Fig. 150, Kohlensäuregas in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen.

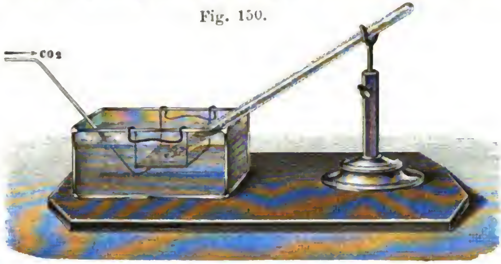
Fig. 149.



Einer der interessantesten mit Kohlensäuregas anzustellenden Versuche ist die Reduction desselben durch Kalium unter Abscheidung von Kohle, indem

dadurch einerseits der Beweis geliefert wird, dass aus der Kohlensäure, einem farblosen Gase, rückwärts wieder Kohle erzeugt werden kann, und andererseits

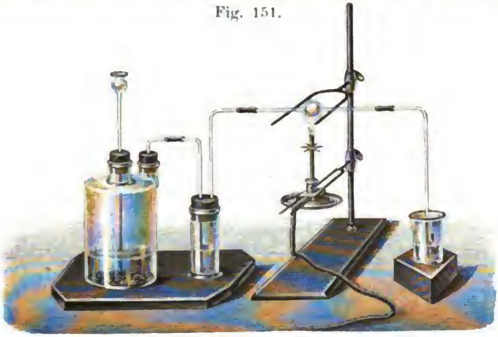
Fig. 150.



dieser Versuch ein sehr eclatantes Beispiel für den Satz ist, dass die Eigenschaften der Körper in ihren Verbindungen oft ganz verloren gehen. Der Versuch wird in dem Apparate Fig. 151 angestellt.

In der Wulf'schen Flasche wird Kohlensäuregas entwickelt, welches in der sich anschliessenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird.

Fig. 151.

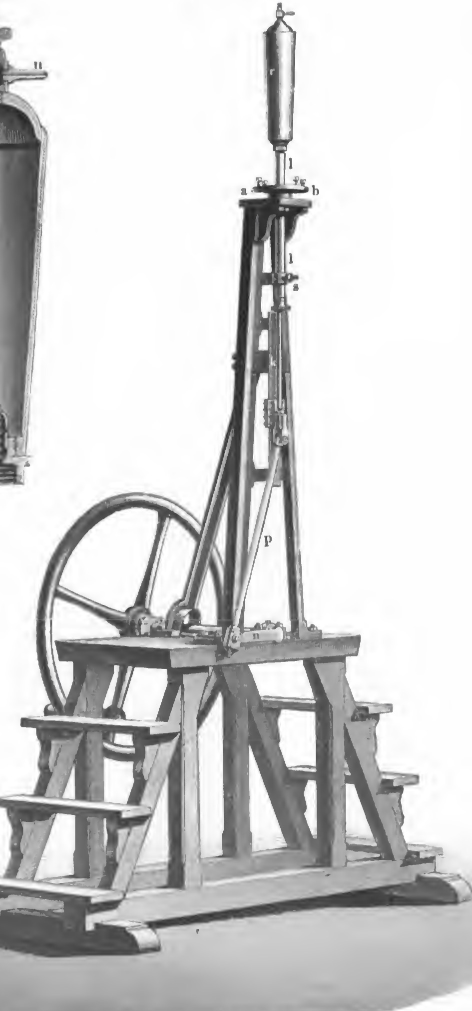


In die an letztere luftdicht angepasste Kugelröhre bringt man, nachdem im ganzen Apparate die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, ein erbsengrosses, gut abgtrocknetes und von seiner Rinde befreites Stückchen Kalium, leitet noch eine Weile Kohlensäuregas durch und erhitzt hierauf die Kugel der Kugelröhre, worin das Kalium liegt, mittelst einer doppelten Weingeistlampe oder einer ziemlich starken Gasflamme bis zum Schmelzen des Kaliums. So wie letzteres eintritt, findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Kalium verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure zu Kaliumoxyd, welches sich als weisser Beschlag in der Kugel, an überschüssige Kohlensäure gebunden, als kohlensaures Kalium absetzt, während an der Stelle, wo das Kalium lag, ein schwarzer, glänzender Fleck von abgeschiedener Kohle sichtbar ist. Um bei diesem Versuche den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Apparate vollständig abzuschliessen, fügt man an das andere Ende der

Fig. 153.



Fig. 152.



Kugelröhre mittelst eines durchbohrten Korkes oder Kautschuk eine nach abwärts gerichtete Glasröhre, die in einem Cylinderglase befindliches Wasser taucht.

Natterer's Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure.

Der gegenwärtig zur Verdichtung des Kohlensäuregases in Deutschland fast ausschliesslich angewendete Apparat ist der von **Natterer** construirte, der einfach darauf beruht, dass das Kohlensäuregas, ähnlich wie die Luft in der Windbüchse, in eine starke schmiedeeiserne Flasche gepresst wird. In der Gestalt, wie ihn die Mechaniker gegenwärtig liefern, versinnlicht ihn Fig. 152. Derselbe besteht aus dem Verdichtungsgefässe *r*, dem Pumpenstiefel *l*, der Kolbenstange *p* und einer Kurbel mit Schwungrad.

In dem Pumpenstiefel *l* presst ein sich luftdicht bewegender Kolben, dessen Kolbenstange mittelst einer Stopfbüchse von der äusseren Luft abgesperrt ist, durch das Schwungrad in Bewegung gesetzt, die bei der kurzen seitlichen messingenen Ansatzröhre *s* in den Stiefel eintretende, vollkommen reine und trockene Kohlensäure in das Verdichtungsgefäss *r*. Die Kolbenstange ist unten an einem messingenen Querstück *p* befestigt, welches zur Sicherung der verticalen Bewegung durch Coulissen geführt wird, welche auf beiden Seiten des Gestells angebracht sind.

Das Verdichtungsgefäss (in Fig. 153 für sich und im Durchschnitte abgebildet) ist eine starke schmiedeeiserne Flasche, welche dem Windbüchsenkolben entspricht, und auf einen Druck von 150 Atmosphären geprüft sein muss. Dieselbe hat unten ein Kegelventil, welches dem kohlensauren Gase wohl den Eintritt, nicht aber das Zurücktreten in den Stiefel *l* gestattet, da es sich nach innen öffnet und nach aussen schliesst. Am oberen Ende ist ein eiserner Aufsatz *g* angesetzt, in welchen eine horizontale messingene Röhre *n* mit feiner Spitze mündet. *g* ist in der Mitte durchbohrt, so dass, wenn man die Schraube *t* in die Höhe schraubt, die verdunstende Kohlensäure durch *g* und das Rohr *n* ausströmen kann; wenn aber die Schraube *t* wieder zugedreht wird, sich die Ausströmungsöffnung wieder schliesst.

Soll dieser Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure in Thätigkeit gesetzt werden, so bestimmt man zunächst das Gewicht des abgeschraubten Verdichtungsgefässes, und schraubt es wieder an den Pumpenstiefel fest, nachdem man in letzteren etwas Knochenfett gegossen hat, so dass dieses bei dem höchsten Stande des Kolbens den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt; man schraubt sodann auf die Metallplatte *ab* (Fig. 152) ein die Verdichtungsflasche hoch hinauf umgebendes Kupfergefäss, welches mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz gefüllt wird, bringt den Kohlensäureentwickelungsapparat durch eine Kautschukröhre mit der messingenen Ansatzröhre *s* in luftdichte Verbindung und macht 20 bis 30 Umdrehungen der Kurbel, öffnet hierauf den Hahn des Verdichtungsgefässes, um die in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, was man am besten noch einmal wiederholt, schliesst dann den Hahn wieder und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grossen Theile mit flüssiger Kohlensäure gefüllt hat, was nach 2 bis 3 Stunden geschehen ist. Man schraubt hierauf das Verdichtungsgefäss wieder ab und wägt es. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der gebildeten flüssigen Kohlensäure an. Nach dreistündigem Pumpen wird sie etwa 300 bis 375 Gramm betragen. Es ist rathsam, die Flasche nur etwa zu $^{2}/_{3}$ mit flüssiger Kohlensäure zu füllen und die einmal gefüllte Flasche niemals vollständig zu entleeren, um bei den folgenden Füllungen sogleich mit dem Einpumpen fortfahren zu können, ohne erst die atmosphärische Luft entfernen zu müssen.

Ist das Verdichtungsgefäss hinreichend gefüllt, so schraubt man es ab und dreht es um. Lüftet man die Schraube *t*, so dringt sogleich die flüssige Kohlensäure heraus und wird sofort gasförmig, während ein anderer Theil des ausfliessenden Strahls in Form einer weissen Wolke fest wird. Leitet man den

Strahl der flüssigen Kohlensäure in ein dünnes Messinggefäss mit siebartig durchlöcherten Wänden, so wird der in schneeähnlichen Flocken erstarrende Theil darin zurückbehalten, kann zu Schneeballen geformt werden, mit Aether zu einem Brei vermischt und mit Quecksilber zusammengebracht, dieses gefrieren machen u. s. w. Das zu diesem Zwecke von Natterer empfohlene Messinggefäss veranschaulicht Fig. 154 und 155. *a* und *b* sind zwei Messingbüchsen, welche zusammengesteckt und durch Umdrehung aneinander befestigt werden können. Da wo die Wölbung in die Handhaben *c c'* übergeht, sind die Büchsen mit feinen Sieböffnungen versehen, und die Handhaben sind hohl. Eine seitliche Messingröhre *d* führt, wie Fig. 155 versinnlicht, in das Innere des Behälters. In diese Röhre wird die Ausströmungsröhre *n* (Fig. 153) der mit Kohlensäure gefüllten und umgekehrten schmiedeeisernen Flasche gesteckt, und durch Umdrehen der Schraube *t* ein Strahl flüssiger Kohlensäure in den Behälter geleitet, wo ein Theil rasch verdampft und durch die Sieblöcher in die Handhaben und von hier nach aussen entweicht, während die fest gewordene Kohlensäure in dem Behälter zurückbleibt und nach dem Oeffnen desselben verwendet werden kann. Die Handhaben sind, wie besonders bemerkt werden muss, mit einem Holzmantel, d. h. einem schlechten Wärmeleiter, versehen.

Fig. 154.



Will man die verdichtete Kohlensäure in flüssiger Form zeigen, so dient dazu die Vorrichtung Fig. 156. Sie besteht aus einer ziemlich engen dickwandigen Glasröhre, in deren Messingfassung sich ein Hahn *h* befindet (in unserer Figur geöffnet). Diese Fassung wird an die zu diesem Zwecke mit einem Schraubengewinde versehene Ausströmungsröhre *n* der Verdichtungsflasche Fig. 153 angeschraubt. Ist dieselbe umgedreht, so dass *t* unten ist, so öffnet man den Hahn *h* und die Schraube *t*. Sobald die Glasröhre mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, werden *t* und *h* geschlossen, die Glasröhre sammt ihrer Fassung von der Verdichtungsflasche

Fig. 155.

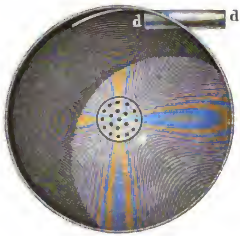
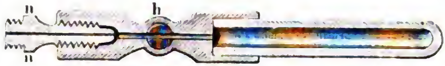
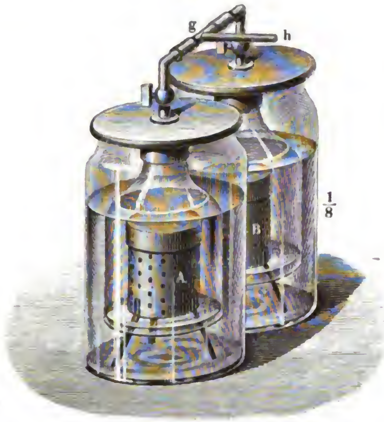


Fig. 156.



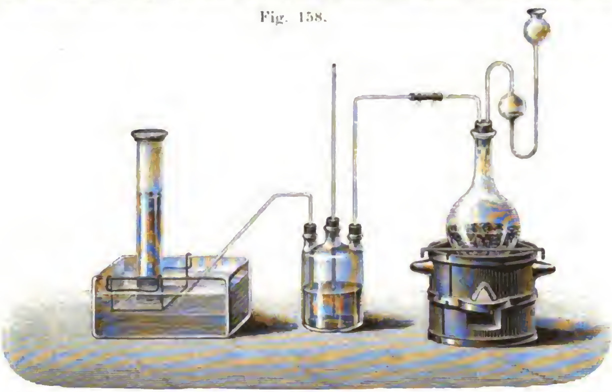
abgeschraubt und in einen dickwandigen Glascylinder gebracht, welcher mit eiskaltem Wasser gefüllt ist. Die Gefahr der Zertrümmerung der Glasröhre wird dadurch vermindert, aber nicht gänzlich beseitigt.

Fig. 157.



Die Verdichtung der Kohlensäure im Natterer'schen Apparate erfordert beträchtliche Mengen reinen kohlensauren Gases. Ein zur Entwickelung solcher Mengen sehr geeigneter, nach dem Principe der Döbereiner'schen Wasserstoffgaszündmaschine construirter Apparat ist in Fig. 157 in $1/_8$ bis $1/_{10}$ seiner natürlichen Grösse dargestellt. Derselbe besteht aus zwei Glas- oder Steingutcylindern, an deren Deckeln Glasglocken luftdicht eingekittet sind. Unter jeder der beiden Glocken steht auf einem Dreifuss ein durchlöchertes Gefäss von Kupferblech, *A* und *B*, welche mit Marmorstücken gefüllt sind. Die in den äusseren Gefässen befindliche Entwickelungsflüssigkeit ist verdünnte Salzsäure (1 Theil Wasser auf 1 Theil rohe Salzsäure). Von dem gemeinschaftlichen Ausströmungsrohre *gh* geht die nach Oeffnen der mit den Glocken communicirenden Hähne entwickelte

Fig. 158.



Kohlensäure zunächst durch ein mindestens 1 Meter langes ziemlich weites Chlorcalciumrohr, um sie vollkommen zu trocknen, und dann durch ein U-Rohr

mit Natriumbicarbonat, um mit abdunstende Salzsäure zu binden; von hier aus gelangt sie mittelst eines Kautschukrohres in die Ansatzröhre *s* des Pumpenstiefels.

Wenn man in jedes der Gefässe *A* und *B*, Fig. 157, 1 Pfund Marmorstücke eingefüllt hat, so kann man mit dem Einpumpen von Kohlensäure fortfahren, bis aller Marmor verzehrt ist. Es befinden sich alsdann etwas über 300 Grm. flüssiger Kohlensäure in der Flasche *r*.

Darstellung des Kohlenoxyds.

Die bequemste Methode, um Kohlenoxydgas zu erhalten, besteht darin, krystallisirte Oxalsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben zu erhitzen und das entweichende Gas, ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbirt wird. Der Apparat Fig. 158 (a. v. S.) versinnlicht die Methode der Darstellung ohne weitere Beschreibung. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff geht der Kohlenstoff sehr zahlreiche Verbindungen ein, die aber alle ihrem Charakter nach in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Sie sind zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig oder auch wohl fest. Wir werden hier nur zwei gasförmige beschreiben, obgleich auch diese streng genommen zu den sogenannten organischen Verbindungen zählen. Es sind dies folgende:

			C		H
C_2H_4 oder $\text{Є}H_4$	=	Sumpfgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas	12	:	4
C_4H_4 oder Є_2H_4	=	Oelbildendes, schweres „	24	:	4

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Grubengas.

C_2H_4	$\text{Є}H_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 16. Molekulargewicht = 16. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1): 8. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0·5544, gefunden 0·5590. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 75·0; Wasserstoff 25·0.

Eigenschaften.

Farbloses und geruchloses Gas, mit einem brennenden Körper an der Luft berührt mit gelblicher, wenig leuchtender Farbe verbrennend. Die Producte der Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Mit 2 Vol. Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Vol. atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Vol. Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache, oder mehr als das vierzehnfache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Grubengas erfordert übrigens zur Verbrennung eine hohe Temperatur.

Das Grubengas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verur-

sachen, löst sich in Wasser nicht viel reichlicher als reines Wasserstoffgas: bei + 4°C. nimmt 1 Vol. Wasser 0·049 Vol. desselben auf, und ist noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden.

Ein Gemenge von 1 Vol. Grubengas und 2 Vol. Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verbrennt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Vorkommen. Vorkommen. Das Grubengas, auch wohl Sumpfgas geheissen, findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinhohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (schlagende Wetter, feurige Schwaden). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge erfüllte Räume mit einem Lichte, so findet Explosion statt, eine Thatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Grubengas (daher Name Sumpfgas) aus dem Schlamme stehender Gewässer, in denen organische Substanzen verwesen. Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus diesem Gase. Auch an mehr oder weniger von Kohlenflötzen entfernten Orten strömt es zuweilen aus der Erde, so bei Bedlay in Schottland und bei Baku am Kaspischen Meere (heilige Feuer von Baku). Es bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulniss, sowie bei der trockenen Destillation organischer, pflanzlicher Stoffe, d. h. bei dem Erhitzen derselben bei Abschluss der atmosphärischen Luft. Es ist deshalb auch ein Bestandtheil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Schlagende Wetter, feurige Schwaden der Kohlengruben.

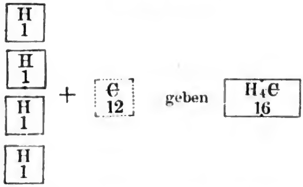
Darstellung. Darstellung. Man erhält Grubengas in reinem Zustande durch Glühen eines Gemenges von essigsaurem Natrium und Kalk. Die Theorie des Vorganges können wir erst später auseinandersetzen.

Volumetrische Zusammensetzung. Volumetrische Zusammensetzung. Aus der eudiometrischen Analyse des Grubengases ergiebt sich, dass 1 Vol. dieses Gases zur Verbrennung 2 Vol. Sauerstoffgas braucht und mit 1 Vol. des letzteren Wasser, mit dem anderen Volumen 1 Vol. Kohlensäure bildet. 1 Vol. Grubengas enthält daher unter der Voraussetzung, dass 6 Gewthle. Kohlenstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Dampf repräsentiren:

$\frac{1}{2}$ Vol.	Kohlenstoffdampf	6 Gewthle.
2 „	Wasserstoff	2 „
1 Vol.	Sumpfgas	8 Gewthle.

Die Zahl 8 aber ist auch durch den Versuch als das Volumgewicht des Grubengases mit annähernder Genauigkeit gefunden.

2 Vol. des Gases entstehen hiermit durch Condensation von 4 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Kohlenstoffdampf, wie es nachstehende graphische Darstellung versinnlicht, worin das punktirte Quadrat wiederum das hypothetische Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes versinnlicht.



4 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Schweres Kohlenwasserstoffgas.

Oelbildendes Gas.

C_4H_4 Verbindungsgewichtsformel. C_2H_4 Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 28. Molekulargewicht = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1): 14. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0·9702, gefunden 0·976. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 85·71, Wasserstoff 14·29.

Ist giftig, brennt mit leuchtender Flamme,

Farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, kann nicht eingeathmet werden und wirkt auch positiv schädlich auf den thierischen Organismus. Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet es sich und brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, giebt es bei einem gewissen Volumverhältnisse ebenfalls ein explosives Gemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Vol. ölbildendem Gase und 3 Vol. Sauerstoff, oder 15 Vol. atmosphärischer Luft. Die Explosion ist mit Sauerstoff ausserordentlich heftig, und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten.

giebt mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft explosives Gasgemenge.

In Wasser ist das ölbildende Gas ziemlich löslich. Bei 0° absorbiren 100 Vol. Wasser 25·6 Vol. Gas, bei 20° C. aber nur noch 14 Vol., das Gas kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden. Es ist coërcibel; unter starkem Drucke und bedeutender Temperaturerniedrigung kann es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren Tension bei 0° nicht weniger als 42 Atmosphären beträgt.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird es in sehr dichte schwarze Kohle und in ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische Funken durch dasselbe schlagen lässt. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Grubengas zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. Es verbrennt dabei nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlensäure, sondern es zerfällt zuerst in Grubengas, welches verbrennt, und Kohle, welche durch

die bei der Verbrennung erzeugte Hitze weissglühend wird und in dem fein vertheilten Zustande, in welchem sie sich in der Flamme befindet, das Leuchten der letzteren bewirkt (s. unten).

Verhalten zu Chlorgas.

Das ölbildende Gas wird in reichlicher Menge von wasserfreier, rauchender, und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Wird es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt und längere Zeit stehen gelassen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchtigen, ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruche. Von dieser Eigenschaft hat das Gas den Namen erhalten. Wird aber ein Gemenge von 1 Vol. ölbildendem Gase und 2 Vol. Chlorgas mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rothem Feuer unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff.

Vorkommen.

Vorkommen. Ist ein Bestandtheil des Gasgemenges in den Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem vorhergehenden, ein Bestandtheil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Producte. Das Leuchten der Flamme des Leuchtgases, unserer Lampen und Kerzen ist zum grossen Theile von diesem Gase abhängig.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das ölbildende Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Alkohol oder Weingeist. Die Theorie dieses Vorganges kann erst in der organischen Chemie erörtert werden.

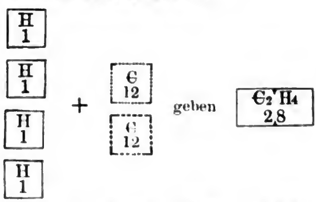
Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. 1 Vol. ölbildendes Gas erfordert zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas, und giebt damit 2 Volumina Kohlensäuregas und Wasser. Demnach ist der Wasserstoff in diesem Gase mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden, wie im Sumpfgase. Es bestände demnach 1 Volumen desselben aus:

1 Vol. Kohlenstoffdampf . . .	12	Gewthle.
2 „ Wasserstoff	2	„
1 Vol. ölbildendes Gas	14	Gewthle.

Das gefundene specifische Gewicht des Gases stimmt mit dem nach obiger Voraussetzung berechneten gut überein.

2 Vol. des Gases bilden sich dann durch Condensation von 2 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoffgas, graphisch:



4 Vol. + 2 Vol. geben 2 Vol.

Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Grubengas und ölbildendes Gas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Bestandtheile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt, allein bevor diese Endproducte gebildet werden, bilden sich, namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt, verschiedene intermediäre Producte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe, und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung organischer Körper mit Flamme abhängig.

Brennen alle Körper mit Flamme? Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme. Kohle und Eisen, wenn sie verbrennen, bilden keine Flamme, sie glühen nur; ölbildendes Gas dagegen, Phosphor, Wasserstoff, Schwefel verbrennen mit Flamme, ebenso alle organischen Körper. Woher nun dieser Unterschied und was ist überhaupt die Flamme?

Jede Flamme ist ein brennendes Gas, oder ein bis zum Glühen erhitzter gasförmiger Körper. Wenn daher ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Und dies ist nun in der That bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur, und die durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure ist kein brennbares, sie ist ein vollständig verbranntes Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines ebenfalls feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxyduloxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger, fester Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden, oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Verbrennungsproducte liefern. Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese letzteren Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, nicht weil es der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Oel, Talg, Holz brennen mit Flamme, weil sich beim Erhitzen dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Sumpfgas und ölbildendes Gas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloss glüht, und einem anderen, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, dass im

ersteren Falle ein feuerbeständiger Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende, reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Die Flammen sind stark oder wenig leuchtend

Die Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend. Nichtleuchtend sind die Flammen, wenn es reine Gase sind die brennen, leuchtend dagegen, wenn ein fester Körper als Verbrennungsproduct entsteht, dessen Theilchen, in der Flamme schwebend erhalten, darin ins Weissglühen gerathen und dadurch so viel Licht ausstrahlen, dass die Flamme selbst leuchtend wird. Die Bedingung des Leuchtens einer Flamme besteht daher in der Gegenwart fester, körperlicher Theile in der Flamme, welche durch die Hitze zum Weissglühen gebracht werden. Die Flamme des brennenden Phosphors ist stark leuchtend, weil bei seiner Verbrennung Phosphorsäure erzeugt wird, im wasserfreien Zustande bekanntlich ein fester Körper, der in der Flamme zum Theil schwebend erhalten, ins Weissglühen geräth. Die Flamme des brennenden Schwefels ist dagegen wenig leuchtend, weil die gebildete schweflige Säure in Gasform entweicht.

Bei den Kerzen-, Lampen- und Leuchtgasflammen ist es der glühende Kohlenstoff, der sie leuchtend macht.

Bei unseren Kerzen- und Lampenflammen, sowie bei der Flamme des Leuchtgases, ist es der glühende Kohlenstoff, der diese Flammen leuchtend macht. Unter den, beim Erhitzen obiger Leuchtstoffe auftretenden brennbaren Gasen ist das ölbildende ein sehr kohlenstoffreiches Gas. Dieses verbrennt nun keineswegs gleich zu Wasser und Kohlensäure (s. o.), sondern zerfällt zunächst in Sumpfgas und Kohle, welche letztere sich in Gestalt sehr kleiner suspendirt erhaltener Theilchen in der Flamme ausscheidet, hier weissglühend wird und das Leuchten bedingt. Erst wenn dieser Kohlenstoff an den Rand der Flamme gelangt und hier mit der Luft in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt er zu Kohlensäure. Hält man einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, in die Kerzenflamme, so schlägt sich darauf Russ, d. h. fein zertheilter Kohlenstoff nieder, der in Folge der Temperaturerniedrigung nicht mehr fortglühen oder verbrennen konnte, und sich daher auf den abkühlenden Körper absetzt. Rauch und Russ von gewöhnlichen Brennmaterialien entstehen daher stets nur in Folge unvollständiger Verbrennung und indem der Kohlenstoff, der in der Flamme glühend suspendirt war, nicht weiter verbrannt, sondern ausgeschieden wird.

Fig. 159.



An unserer Kerzenflamme kann man drei Theile unterscheiden (s. Fig. 159): einen inneren Theil aa', den Kern, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark leuchtende Hülle efg, in welcher die theilweise Ver-

brennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht; vom ölbildenden Gase, sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Theils der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saume *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Theil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heissesten.

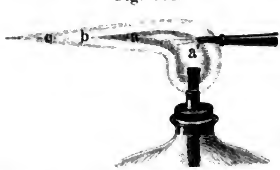
Eine nicht leuchtende Flamme kann leuchtend

Es gelingt leicht, eine nichtleuchtende Flamme leuchtend zu machen, indem man einen festen, feuerbeständigen, des Erglühens fähigen Körper in feiner Vertheilung in dieselbe bringt. Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes, so wird dieselbe, da der Körper hier nicht in feiner Vertheilung vorliegt, zwar nicht selbst stark leuchtend, allein der Platindraht geräth in heftiges Glühen und verbreitet starken Lichtglanz. Richtet man die Spitze der fast unsichtbaren Knallgasflamme gegen einen Kreidecylinder, so wird derselbe ins Weissglühen gebracht und verbreitet ein glänzendes Licht (Drummond's Licht).

und eine leuchtende nicht-leuchtend gemacht werden.

Umgekehrt können wir leuchtende Flammen zu nichtleuchtenden machen durch alle jene Momente, durch welche eine raschere Verbrennung des glühend ausgeschiedenen Kohlenstoffs bewirkt wird. So durch verstärkte und vervielfältigte Luftzufuhr. Treibt man atmosphärische Luft in den inneren Theil der Flamme, so wirkt sie oxydirend auf die hier aus dem Dochte sich erhebenden Gasgemenge, und es kann kein fester Kohlenstoff glühend ausgeschieden werden, da er sogleich zu Kohlensäure verbrannt wird; es vermindert sich daher die Leuchtkraft der Flamme bedeutend, ebenso ihr Umfang, ihre Hitze dagegen wird bedeutend gesteigert. Im Allgemeinen steht die Hitze einer Flamme im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Umfange und zu ihrer Leuchtkraft. Je vollständiger nämlich eine Verbrennung, desto grösser ist die dadurch erzeugte Hitze. Durch Beförderung des Luftzutritts kann daher der Glanz eines Lichtes nur so lange gesteigert werden, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung nicht verhindert wird. Es kommt sonach hier auf das Maass der Luftzufuhr an. Ist sie sehr bedeutend, so wird kein glühender Kohlenstoff mehr ausgeschieden, die Flamme wird klein, wenig leuchtend, aber sehr heiss.

Fig. 161.



Grund des Rauchens der Flammen.

Ist sie dagegen zu gering, so wird der Kohlenstoff zum Theil unverbrannt in die Luft emporgerissen und das ist die Ursache des Rauchens der Flammen.

Das Löthrohr.

Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen dient das Löthrohr, ein Instrument, welches in der analytischen Chemie unentbehrlich

ist und dessen nähere Beschreibung und Anwendung dieser letzteren Doctrin zukommt. Einen Begriff von diesem Instrumente giebt Fig. 160.

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittelst des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Löthrohrspitze, aus einer sehr feinen Oeffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Fig. 161 (a. v. S.) versinnlicht, so erhält man eine aus oben erörterten Gründen sehr wenig leuchtende, aber sehr heisse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprocess stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während

Fig. 160.



Fig. 162.

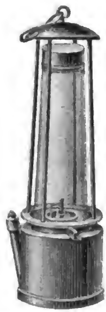
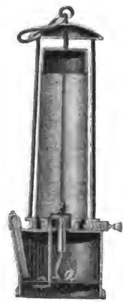


Fig. 163.



des Durchganges durch die Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden und folglich abkühlenden Metalls, wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprocess wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte betritt.

Davy's Grubenlampe.

Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 162 und 163, ist eine einfache Oellampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratcentimeter 114 bis 117 Maschen enthält.

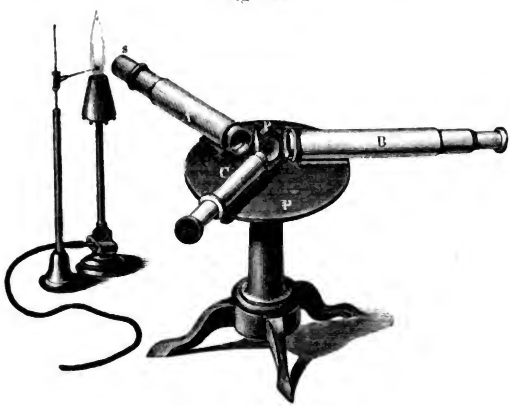
Betritt der Arbeiter mit dieser Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden, so gelangt natürlich das explosive Gas-

gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Innern der Lampe eine blaue Flamme, oder die Flamme verlängert sich, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie verlischt. Zeigt sich im Innern der Grubenlampe die blaue Flamme, so muss sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Innern sehr heiss und glühend wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach aussen fortpflanzen könnte.

Verschiedene Färbungen der Flammen.

Flammen zeigen verschiedene Färbungen. Die Färbungen der Flammen sind abhängig von der Natur des Lichtes, welches die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Stoffe im glühenden Zustande ausstrahlen. So ist die Flamme des Leuchtgases weiss, die des Schwefels blau, Kupfer ertheilt der Flamme eine grüne, Natron eine gelbe,

Fig. 164.



Strontian eine rothe Farbe etc. Man macht von dieser Thatsache in der analytischen Chemie und der Feuerwerkskunst Anwendung.

Leuchtende Flammen, namentlich solche, welche in Folge der Gegenwart gewisser fester Stoffe eine bestimmte Färbung zeigen, und ihre Strahlen durch ein stark brechendes Prisma senden, geben mehr oder weniger deutliche farbige Spectra mit für gewisse Stoffe charakteristisch gefärbten hellen Linien; so giebt die Natriumflamme eine helle gelbe, das Lithium eine purpurrothe und eine gelbe Linie, das Cäsium zwei charakteristische blaue, das Rubidium zwei nahe nebeneinander liegende rothe Linien u. s. w. (vgl. die beigeheftete Spectraltafel). Dieses Verhalten benutzt man in

der analytischen Chemie, um auch die geringsten Spuren von gewissen Stoffen noch mit Sicherheit zu erkennen (Spectralanalyse). So hat man gefunden, dass man auf diese Weise noch $^1/_{3000000}$ Milligramm Natrium mit Sicherheit zu erkennen vermag. Auch hat man durch dieses Verfahren neue Elemente entdeckt, so das Cäsium, Rubidium, Thallium und Indium. Den Apparat, der zur Beobachtung der gefärbten Flammenspectra dient: das Spectroskop, versinnlicht Fig. 164.

Spectralanalyse.

Spectroskop.

Mittelst dieses Apparates lässt man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein stark brechendes Prisma fallen, und beobachtet dann das so erzeugte Spectrum mittelst eines Fernrohres.

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte *p* ist das Prisma *P* befestigt. *B* ist das (astronomische) Beobachtungsfernrohr, *A* ist ein Fernrohr, dessen Ocular herausgenommen und durch ein Stanniolblatt ersetzt ist, in dessen Mitte ein senkrechter Spalt eingeschnitten ist. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtenden Theil man an der Oese eines Platindrahts die Substanzen bringt, deren Flammenspectrum untersucht werden soll. Das Rohr *C* trägt die photographische Abbildung einer Millimeterscala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden, gefärbten Lichtes entstehenden Spectra, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectrallinien unmittelbar auf der Scala abgelesen werden können. Die Flammenspectra sind nämlich auch dadurch charakterisirt, dass die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben.

Leuchtgas.

Leuchtgas. Unter Leuchtgas versteht man durch trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Fichtenharz, Petroleumrückständen und anderen kohlenstoffreichen, organischen Stoffen erhaltene Gasgemenge, welche die Fähigkeit besitzen, angezündet mit leuchtender Flamme zu brennen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft zum Theil der Gegenwart von etwa 6 bis 10 Proc. ölbildendem Gase, dann namentlich auch mehrerer dem Leuchtgase dampfförmig beigemengter, und bei niederer Temperatur flüssiger ölartiger Kohlenwasserstoffe. Die Bestandtheile des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases sind: Sumpfgas, ölbildendes Gas, andere flüchtige Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure, Wasserdampf und geringe Mengen anderer Stoffe, wie Cyan, Chlorwasserstoff.

Das aus Holz bereitete Leuchtgas enthält weder Ammoniak, noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, noch endlich schweflige Säure.

Die meisten dieser Bestandtheile beeinträchtigen die Leuchtkraft,

und ein rationeller Betrieb ist auf die möglichst vollständige Beseitigung derselben gerichtet. Dies gilt namentlich vom Ammoniak, von der Kohlensäure und den Schwefelverbindungen.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigenthümliche liegt daher nur darin, dass bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Theile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und die Verbrennung des Gases nach Ort und Zeit geschieden sind. Der Vortheil der Gasbeleuchtung liegt in der Erzeugung eines helleren, schöneren Lichtes ohne Docht, in der Bequemlichkeit der Handhabung desselben und in der Verwendung von wohlfeilen, sehr verbreiteten Materialien, die direct zu diesem Zwecke nicht angewendet werden könnten. Dass bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Clayton 1664, die ersten Versuche diese Thatsache praktisch zu verwerthen, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch (1792 bis 1796). 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewandt. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig. Die Holzgasbeleuchtung ist eine Entdeckung Pettenkofer's in München (1849). Gegenwärtig stellt man Versuche an, die Flamme des Leuchtgases durch geregelte Zufuhr von Sauerstoffgas, unter Umständen nachdem man es vorher „carbürirt", d. h. mit dem Dampfe leicht flüchtiger kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe (Benzin, Ligroine, Petroleumäther etc.) geschwängert hat, in ihrer Leuchtkraft zu steigern und ein weisseres, glänzenderes Licht zu erzeugen (Tessié du Motay).

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Grubengas.

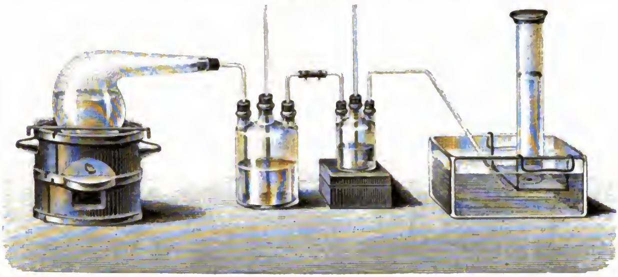
Zur Darstellung reinen Grubengases wird eine innige Mischung von trockenem essigsauren Natrium und Natronkalk, wie er im Handel zu haben ist, oder auch wohl eine Mischung von starker Essigsäure und Natronkalk, nach A. W. Hofmann's Vorgang sehr zweckmässig in einer kupfernen oder eisernen Flasche, in Ermangelung einer solchen in einem Flintenlaufe zum schwachen Glühen erhitzt, und das sich bald entwickelnde Gas in gewöhnlicher Weise aufgefangen.

Darstellung des ölbildenden Gases.

Die zweckmässigste Methode der Darstellung des ölbildenden Gases ist folgende, durch Fig. 165 versinnlichte. In einen geräumigen Kolben oder eine geräumige Retorte bringt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Alkohol und 5 bis 6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, und so viel feinen vorher gereinigten Sand, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. An die Retorte oder den Kolben, worin sich das Gemisch befindet, fügt man zwei Waschflaschen an, von denen die eine Wasser und die andere Kalilauge enthält, und befestigt an die letztere die Gasleitungsröhre, welche in die pneumatische

Wanne, die mit warmem Wasser gefüllt ist, führt. Die Retorte wird hierauf im Sandbade erhitzt, und das sich entwickelnde Gas durch die Waschflaschen

Fig. 165.



geleitet, wo es von übergerissener Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäure befreit wird. Es wird wegen seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in kaltem Wasser, über warmem aufgefangen. Von 50 Grm. Alkohol von 80 Proc. erhält man auf diese Weise über 22 Liter Gas.

Zur Erläuterung der wichtigeren Eigenschaften und Beziehungen des ölbildenden Gases können folgende Versuche dienen. Versuche mit ölbildendem Gase.

Eine mit Metallfassung und Hahn versehene tubulirte Glasglocke fülle man in der pneumatischen Wanne mit ölbildendem Gase. Wenn die Glocke mit Gas gefüllt ist so schiebe man sie, ohne sie aus dem Wasser herauszuheben, von der Brücke weg und drücke sie, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet und das ausströmende Gas durch einen Gehülfen anzünden lässt, in das Wasser der pneumatischen Wanne herab. Das Gas brennt dann aus der Tubulatur der Glocke mit einer mehr als schuhhohen, leuchtenden Flamme heraus.

Man fülle ein Gasometer, das vorher sorgfältig gereinigt wurde und namentlich keine Spur Sauerstoff enthalten darf, mit ölbildendem Gase an, und befestige hierauf an die Ausströmungsöffnung desselben eine, nach aufwärts gerichtete, in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre. Lässt man nun das Gas ausströmen, so brennt es mit einer schmalen, blendend hellen Flamme, ähnlich der des Leuchtgases, heraus. Hält man in die Flamme eine weisse Porzellanplatte, so setzt sich darauf Kohlenstoff in Gestalt von Russ ab. Befestigt man auf die Glasröhre luftdicht die verschiedenen Arten der Gasbrenner und zündet dann das ausströmende Gas an, so erhält man die diesen Gasbrennern eigenthümlichen Flammen (Fledermausflügel, Fischschwanzbrenner, einfacher Strahl etc.).

Um die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem ölbildenden Gase durch Chlor zu zeigen, füllt man einen auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder zu $^2/_3$ mit Chlorgas und lässt nun dazu rasch, indem man es aus einem damit gefüllten Gasometer zuführt, ölbildendes Gas treten, so dass der Cylinder völlig gefüllt wird. Nimmt man hierauf den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt von der Brücke, stellt ihn aufrecht, und nähert der Oeffnung desselben einen brennenden Körper, so entsteht, indem der Wasserstoff des ölbildenden Gases sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, eine schwache Verpuffung, und der ausgeschiedene Kohlenstoff steigt als eine dichte Rauchwolke in die Höhe.

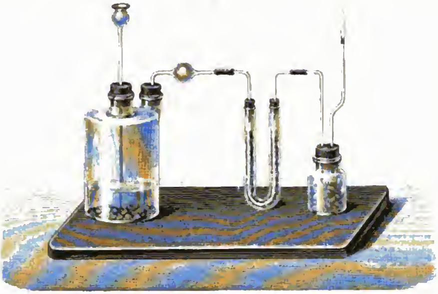
Zur Erläuterung der das Leuchten der Flammen bedingenden Momente können folgende Versuche angestellt werden:

Versuche zur Erläuterung der Theorie der Flamme.

Man entwickele Wasserstoffgas und lasse dieses aus einer feinen Spitze ausströmen. Angezündet brennt es mit kaum sichtbarer, schwach gelblicher Flamme.

In einem zweiten Apparate entwickele man ebenfalls Wasserstoffgas, lasse dieses aber durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich ein flüchtiger, flüssiger Kohlenwasserstoff: Steinöl oder Benzol oder dergleichen befindet. An diese Flasche füge man, wie es Fig. 166 versinnlicht, die Ausströmungsröhre,

Fig. 166.



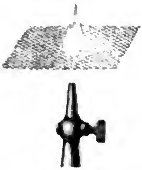
eine bajonettförmig gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es nun, da es den flüssigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, leuchtender weisser Flamme, und hält man eine kalte weisse Porzellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Russ nieder. Für das Gelingen dieses Versuches ist es wesentlich, dass die Röhre, welche den Wasserstoffentwickelungsapparat mit der, das Steinöl oder Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom giebt, und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer permanenten Flamme entzünden lässt.

Um zu zeigen, dass es immer ein feinvertheilter glühender Körper ist, der die Flamme leuchtend macht, dass es aber keineswegs gerade Kohlenstoff sein muss, ändert man den soeben beschriebenen Versuch derart ab, dass man in die Flasche des Apparates Fig. 166 statt Benzols oder eines anderen flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas Chromsuperchlorid, eine blutrothe, sehr flüchtige Flüssigkeit giebt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromsuperchlorides mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden, grünlich-weissen Flamme, indem darin fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Das dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu enge zu machen.

Um die Thatsache zu demonstriren, dass die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, genügt es, ein

sogenanntes Gaslöthrohr mit seinem Mundende mit einem Sauerstoffgasometer, mit seiner seitwärts angebrachten Röhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Oeffnet man den Gashahn und zündet das aus der Löthrohrspitze ausströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme, lässt man nun aber durch Oeffnung des Hahns des Sauerstoffgasometers vorsichtig Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei umsichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weisse Flamme.

Fig. 168.



Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

Versuche zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

Man hält in die leuchtend gemachte Flamme der Bunsen'schen Gaslampe, auch wohl einer Oel- oder Petroleumlampe oder einer Kerze, ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Fig. 169 (a. f. S.) versinnlicht das Experiment.

Hält man über den Brenner einer Gaslampe, ein paar Linien von demselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtgewebes und entzündet das durch selbes strömende Gas oberhalb desselben, so brennt es hier, die Flamme setzt sich aber nicht durch das Drahtnetz hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben (Fig. 16

Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

Man stellt eine grosse Glasglocke, mit der Oeffnung nach oben, auf ein passendes Stativ, und giesst in selbe etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun einen, an einem Drahte befestigten, brennenden Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber nicht einen Wachsstock, sondern die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe, was man an dem Flackern und der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem allmählichen Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

Ueber die Structur der Flamme geben nachstehende Versuche sehr eclatante Aufschlüsse:

Auf das Drahtnetz einer Gaslampe von der in Fig. 167 (a. f. S.) abgebildeten Form, wie dieselbe früher in chemischen Laboratorien vielfach üblich war, legt man eine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schiesspulver befindet, öffnet den Hahn und entzündet nach einigen Secunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb desselben, allein das Schiesspulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, bis die Verbrennungszone der Flamme mit dem Schiesspulver in Berührung kommt, so entzündet sich das Pulver, und verbrennt natürlich auch das Papier.

Noch eleganter verfährt man in nachstehender Weise: Auf den Glasschornstein einer Argandbrenner-Gaslampe, bei welcher der Luftzutritt von unten möglichst abgeschlossen ist, legt man ein Stück Straminpapier, und auf dieses, in die Mitte desselben etwas Schiesspulver und sechs Phosphorzündhölzchen, deren Köpfchen das Pulver berühren, deren Hölzchen aber über den Rand des Glasschornsteins hinausragen. Wenn man das Gas einige Secunden ausströmen lässt, so kann es von oben herab entzündet werden, ohne dass sich die Entzündung dem Pulver und den Streichzündhölzchen mittheilt, während das Papier

und die Stiele bis an den Rand der Flamme abbrennen, und somit eine kreisrunde Scheibe des Papiers, welche unversehrt bleibt, den horizontalen Durchschnitt der Flamme erläutert. Abdrehen des Hahns bewirkt schliesslich auch hier die Entzündung. Befestigt man auf dem Straminpapier einen gewöhnlichen

Fig. 167.



Fig. 169.



weissen Carton, und zwar in der Art, dass seine Ebene rechtwinklig zu der des Straminpapiers steht, so erhält man, wenn das durch die Oeffnungen des Straminpapiers strömende Gas entzündet wird, in dem unversehrt bleibenden Theile des Cartons einen verticalen Durchschnitt der Flamme (A. W. Hofmann).

Darstellung von Leuchtgas im Kleinen.

Die Bildung von Leuchtgas bei der trockenen Destillation der Steinkohlen versinnlicht nachstehender Versuch: Ein Stück eines schmiedeeisernen Cylinders *A* (Fig. 170), hinten nach Art der Gasretorten mit einem Schraubenverschlusse versehen und von hier aus mit Steinkohlenklein gefüllt, wird in einem Verbrennungs- oder sonst passenden Ofen zum Glühen erhitzt; das vordere Ende desselben mündet in eine eiserne Röhre *a*, die mit der, den Condensator versinnlichenden Flasche *b* verbunden ist. In derselben setzt sich während des Ganges der Operation reichlich Theer ab. Das entwickelte Gas gelangt von hier in den Kalkreiniger *B*, eine Glasdose, in welcher sich auf, in Abständen angebrachten Hürden, Stücke gebrannten Kalks befinden; von dem Kalkreiniger aus tritt das Gas in ein das Gasometer repräsentirendes Glasgefäss *C* und entweicht durch die Glasröhre *c*, deren oberes Ende einen Gasbrenner trägt. Hier angezündet brennt es mit leuchtender Flamme, namentlich dann, wenn man in die Flasche *C* etwas Benzol giebt. Giesst man durch die Sicherheitsröhre *d* Kalkwasser ein, so tritt natürlich das Gas unter stärkerem Drucke aus und brennt daher mit stärkerer Flamme. Fig. 170 versinnlicht den Apparat.

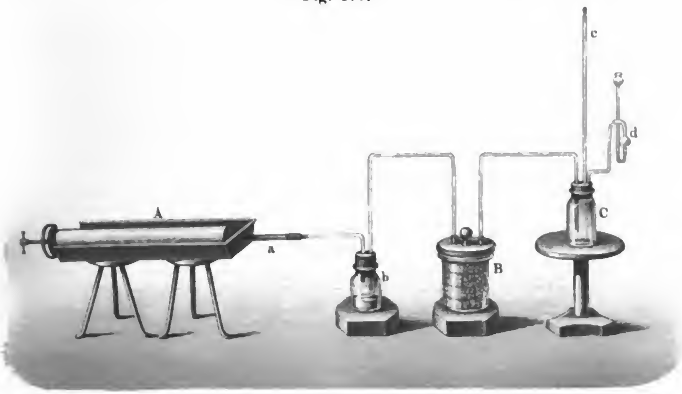
Verschieden gefärbte Flammen.

Wenn man Gaseinrichtung besitzt, lassen sich die verschiedenen Färbungen, die der Flamme durch gewisse Substanzen ertheilt werden, auf folgende Weise zeigen:

Man stellt sechs Bunsen'sche Gaslampen in eine Reihe neben einander und streut auf die aus Gaskohle gefertigten Brenner, der ersten etwas Kochsalz, der zweiten etwas Salpeter, der dritten Chlorbaryum, der vierten salpetersauren Strontian, der fünften Borsäure und der sechsten Kupfervitriol. Zündet man nun

die Lampen an, so brennt 1 mit intensiv gelber, 2 mit violetter, 3 mit grünlich gelber, 4 mit purpurrother, 5 mit intensiv grüner und 6 mit blaugrüner Flamme.

Fig. 170.



Steht Gaseinrichtung nicht zu Gebote, so kann man den Versuch auch mit Weingeistlampen anstellen, indem man auf den Docht derselben die oben genannten Substanzen streut.

Kohlenstoff und Stickstoff

vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Der Charakter dieser Verbindungen aber lässt es zweckmässig erscheinen, sie erst in der organischen Chemie zu beschreiben. Kohlenstoff und Stickstoff.

Kohlenstoff und Schwefel.

Kohlenstoff u. Schwefel.

Kohlensulfid. Schwefelkohlenstoff.

CS_2 oder C_2S_4 — Verbindungsgewichtsformel.

ΘS_2 — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 38 oder 76. Molekulargewicht = 76. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1): 38. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 2·6334, gefunden 2·6325. Specif. Gewicht des liquiden (Wasser = 1) bei 0^0 1·293, bei 15^0C. 1·271. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 15·79; Schwefel 84·21.

Das Kohlensulfid stellt eine farblose, sehr dünne und bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche einen sehr unangenehmen, Eigenschaften.

lauchartigen, an den der Ructus nach dem Genusse von Rettigen erinnernden Geruch besitzt und sehr flüchtig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch und unter starker Verdunstungskälte sich verflüchtigend, siedet sie schon bei + 48°C. Beschleunigt man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch Eintreiben eines raschen, feuchten Luftstromes, so erstarrt derselbe zu einer weissen, schneeigen Masse, einem krystallinischen, schon bei — 3° wieder zerfallenden Hydrate, wobei die Temperatur bis auf — 17° bis — 18°C. sinkt. Er ist schwerer wie Wasser, sinkt darin unter und ist in selbem unlöslich. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und sehr starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Mit Stickoxydgas gemengt und angezündet, verbrennt er mit einer schönen, weissen Flamme und ohne Explosion, mit Sauerstoffgas dagegen gemengt und mit einem brennenden Körper berührt, explodirt er mit grosser Heftigkeit.

Wird sein Dampf eingeathmet, so bewirkt er, ähnlich wie Aether und Chloroform, Betäubung. Metalle in seinem Gase geglüht, verwandeln sich in Schwefelmetalle.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Aether, und ist das beste Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Lässt man diese Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und derselbe ist insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich dunkelrosenroth färbt. Bei grösserem Jodgehalt ist die Lösung violettroth bis dunkelroth. Auch mehrere organische Stoffe löst er auf, so Campher, Harze, Oele u. a. m.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine Sulfosäure und bildet mit Schwefelmetallen die Sulfocarbonate.

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff als Kohlensäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, und in der That, so wie sich die Kohlensäure mit Metalloxyden zu den kohlensauren Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter der sogenannten Sulfosalze zeigen und in denen er der elektronegative Bestandtheil ist. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauren Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als eine Sulfosäure und hat es auch wohl Sulfokohlensäure, und seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfocarbonate genannt.

Vorkommen.

Vorkommen. Schwefelkohlenstoff ist in der Natur noch nicht fertig gebildet angetroffen. Er bildet sich, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet. Geringe Mengen davon sind im Steinkohlengase enthalten.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält den Schwefelkohlenstoff, indem man in einem Porzellanrohre Kohlen zum Glühen erhitzt und dann Schwefeldampf darüber leitet.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der, jener der Kohlensäure völlig analogen Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben enthalten sind:

Volumetrische Zusammensetzung.

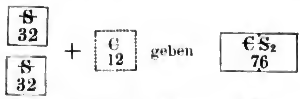
$\frac{1}{2}$ Vol.	Kohlenstoffdampf . . .	6 Gewthle.
1 „	Schwefeldampf	32 „
1 Vol.	Kohlensulfid	38 Gewthle.

Demnach wäre das berechnete specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffdampfes = 38, oder auf atmosphärische Luft = 1 bezogen: 2·633; gefunden wurde dasselbe = 2·632.

In zwei Volumina, dem normalen Productvolumen, sind demnach enthalten:

1 Vol.	Kohlenstoffdampf . . .	12 Gewthle.
2 „	Schwefeldampf	64 „
2 Vol.	Kohlensulfid	76 Gewthle.

Graphisch:



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Kohlenoxysulfid.

COS oder $C_2O_2S_2$	COS
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 30 oder 60. Molekulargewicht = 60. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) berechnet 30. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 2·079, gefunden 2·104. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 20·00, Sauerstoff 26·67, Schwefel 53·33.

Eigenschaften.

Farbloses, eigenthümlich unangenehm riechendes, bisher noch nicht verdichtetes Gas, von schwach saurer Reaction, mit blauer Flamme brennbar, mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas gemischt und entzündet, mit Knall und bläulich-weisser Flamme explodirend. Anhaltende Glühhitze zerlegt das Gas in Kohlenoxyd und Schwefeldampf. Wasser absorbirt ungefähr sein gleiches Volumen Kohlenoxysulfidgas. Die wässerige Lösung besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gases und prickelnden Geschmack. Alkalien und namentlich auch Ammoniak absorbiren es sofort unter Verschwinden des Geruchs, während Schwefelkohlenstoff von Ammoniak nur schwierig und langsam absorbirt wird. Verdünnte Säuren entwickeln aus der alkalischen Lösung Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas.

Vorkommen.

Vorkommen. Scheint in schwefelhaltigen Mineralquellen constant vorzukommen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Kohlenoxysulfid bildet sich, wenn man Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampfe durch ein schwach glühendes Porzellanrohr leitet; wenn man auf siedenden Schwefel Kohlen-

säure einwirken lässt; beim Erwärmen eines Gemenges von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlentoff; endlich bei der Einwirkung nicht zu verdünnter Schwefelsäure auf Rhodankalium, eine erst in der organischen Chemie zu beschreibende Verbindung.

Letztere Bildungsweise wird auch zu seiner Darstellung mit Vortheil benutzt.

Volumetrische Zusammensetzung. Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Analyse des Gases sowie aus seinem Volumgewichte ergiebt sich, dass darin 6 Gewthle. Kohlenstoff mit 16 Gewthln. Schwefel und 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden sind. Diese Gewichtsmengen repräsentiren aber die halben Volumgewichte dieser Elemente.

In 1 Vol. Kohlenoxysulfid . . = 30 Gewthln.

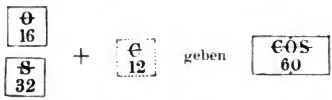
sind daher enthalten:

½ Vol. Kohlenstoffdampf . . .	6	„
½ „ Schwefeldampf	16	„
½ „ Sauerstoffgas	8	„
1 Vol. Kohlenoxysulfid	30	Gewthle.

In 2 Vol. Kohlenoxysulfid, dem normalen Productvolumen, sind daher enthalten:

1 Vol. Kohlenstoffdampf	12	Gewthle.
1 „ Schwefeldampf	32	„
1 „ Sauerstoffgas	16	„
2 Vol. Kohlenoxysulfid	60	Gewthle.

Graphisch:



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Das Verdichtungsverhältniss ist demnach dasselbe wie bei der Kohlensäure.

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff und Chlor. Kohlenstoff und Chlor vereinigen sich direct weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, doch können auf indirectem Wege mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente dargestellt werden. Diese Verbindungen sind folgende:

Kohlenchlorür. $C_4 Cl_4$ oder $Є_2 Cl_4$. **Kohlenchlorür** oder Einfach-Chlorkohlenstoff. Farblose Flüssigkeit von 1·62 specif. Gewicht, in Wasser untersinkend und darin unlöslich. Siedet bei 122° C. Man erhält sie, wenn man den Dampf des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs: $C_2 Cl_3$, durch eine mit Porzellanscherben gefüllte, und zum Glühen erhitzte Porzellanröhre leitet.

Kohlensesquichlorid. $C_4 Cl_6$ oder $Є_2 Cl_6$. **Anderthalb-Chlorkohlenstoff** oder Kohlensesquichlorid. Farblose Krystalle von campherartigem Geruch, bei 160° C. schmelzend und bei 180° C. siedend. Verdampft aber, ähnlich dem Campher, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. In

Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Wurde als Heilmittel gegen Cholera angewendet. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die flüssige Verbindung des ölbildenden Gases mit Chlor, $C_4H_4Cl_2$:

$$C_4H_4Cl_2 + 8\,Cl = C_4Cl_6 + 4\,HCl,$$
oder:
$$\Theta_2H_4Cl_2 + 8\,Cl = \Theta_2Cl_6 + 4\,HCl.$$

Kohlenchlorid.

C_2Cl_4 oder ΘCl_4. **Kohlenchlorid.** Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1·56 specif. Gewicht, von aromatischem Geruch und bei 77° C. siedend. So wie die vorigen in Wasser nicht, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. Ferner beim Zusammenbringen von überschüssigem Chlor und Sumpfgas im Sonnenlichte:

$$C_2H_4 + 8\,Cl = C_2Cl_4 + 4\,HCl,$$
oder:
$$\Theta\,H_4 + 8\,Cl = \Theta\,Cl_4 + 4\,HCl,$$

durch Destillation von Chloroform in einem Strome von Chlorgas im Sonnenlichte, und endlich bei der Einwirkung von Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff:

$$C_2S_4 + 2\,SbCl_5 = C_2Cl_4 + 2\,SbCl_3 + 4\,S,$$
oder:
$$\Theta\,S_2 + 2\,SbCl_5 = \Theta\,Cl_4 + 2\,SbCl_3 + S_2.$$

Die weiteren Beziehungen dieser Verbindungen finden ihre Erörterung in der organischen Chemie.

Auch ein Tetrabromkohlenstoff, C_2Br_4 oder ΘBr_4, ist dargestellt; ein Jodkohlenstoff jedoch bislang nicht bekannt.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den anderen nichtmetallischen Elementen sind nicht oder noch nicht genauer bekannt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

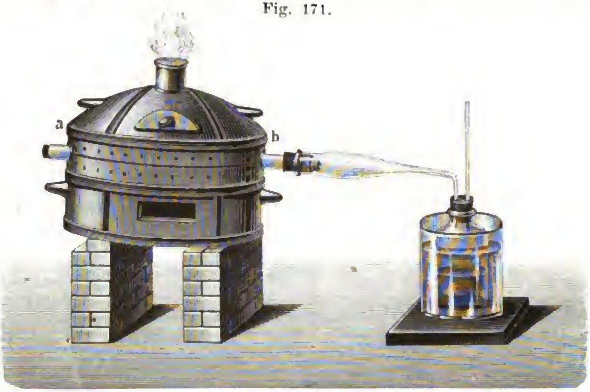
Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs behufs eines Collegienversuchs eignet sich am besten der Apparat Fig. 171 (a. f. S.).

Das durch den Ofen gesteckte Porzellanrohr *a b* wird mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, das eine Ende bei *a* mittelst eines Korkes verschlossen und so weit aus dem Ofen herausragen gelassen, dass der Kork nicht anbrennen kann, das andere Ende *b* mit einem gebogenen Vorstoss versehen, dessen Spitze ein wenig in die als Vorlage dienende, und zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche taucht, die bei der Operation in eiskaltem Wasser steht. Man erhitzt nun die etwas geneigt im Ofen liegende Porzellanröhre zum Glühen, trägt dann bei *a* ein Stück Schwefel ein, und verschliesst die Oeffnung gleich wieder mit dem Korke. Der Schwefel schmilzt, fliesst in dem geneigten Rohre gegen *b* zu, verwandelt sich in Dampf und vereinigt sich nun mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der Vorlage, im Wasser desselben untersinkend, zu ölartigen Tropfen verdichtet. Lässt die Dampfentwickelung nach, so bringt man ein neues Stück Schwefel bei *a* ein und fährt damit fort, so lange sich noch Schwefelkohlenstoff bildet. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff ist noch nicht rein, sondern enthält überschüssigen Schwefel gelöst. Durch Destillation aus einer Retorte im Wasserbade wird er davon befreit.

Experimente damit.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase zeigt, wurde bereits beim

Fig. 171.



Stickoxydgase beschrieben. Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Literflasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst hierauf die Flasche mit dem Korke, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Spahn an einem Stocke, öffnet den Kork, und führt den brennenden Spahn in die Mündung der Flasche. Die Explosion erfolgt augenblicklich und ist gewöhnlich so heftig, dass das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird.

Dieser Versuch ist daher nur mit grosser Vorsicht anzustellen.

Die Bildung des festen Schwefelkohlenstoffhydrats zeigt man, indem man etwa 50 CC. Schwefelkohlenstoff in ein dünnwandiges Glaskölbchen bringt, dasselbe auf einen Strohkranz stellt, ein weites mit dem Tretblasebalg des Glasblasetisches in luftdichter Verbindung stehendes Glasrohr gerade nur unter die Flüssigkeit taucht, und nun einen starken und raschen Luftstrom durch dieselbe treibt. Nach kurzer Zeit schlägt sich an der Innenwand des Gefässes und am Glasrohre das Hydrat als schneeige Masse nieder, die, wenn das Glasrohr nicht weit genug gewählt ist, dasselbe verstopfen kann. Bald verdichten sich auch an der Oberfläche der Flüssigkeit blumenkohlartige, weisse Massen, dabei sinkt die Temperatur auf — 17° bis — 18° C.

Zur Darstellung des Kohlenoxysulfids dient vorläufig am besten nachstehendes Verfahren: In ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser trägt man so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, dass die Masse noch flüssig bleibt. Die Gasentwickelung beginnt sofort und kann durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des das Gemisch enthaltenden Glaskolbens regulirt werden. Letzterer steht in luftdichter Verbindung mit drei U-Röhren, von welchen die erste mit Baumwolle gefüllt ist, die vorher mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben wurde, während sich in

der zweiten Stückchen nicht vulkanisirten Kautschuks befinden; die dritte ist eine Chlorcalciumröhre. Die erste Röhre dient zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Blausäure, die zweite zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs, die dritte, um das nun reine Gas zu trocknen. Es wird dann über Quecksilber aufgefangen.

Ozon.

Das bei der Elektrolyse des Wassers erhaltene Sauerstoffgas, sowie auch solches, durch welches man zahlreiche elektrische Funken schlagen liess, oder besser noch, durch welches stark gespannte Elektricität ohne Funkenbildung geht, enthält eine gewisse Menge eines Körpers beigemengt, der sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt, und nach den bisher darüber angestellten Beobachtungen **eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist.** Derselbe Körper bildet sich auch, und zwar unter verschiedenen Bedingungen, wenn man gewisse physikalische und chemische Agentien auf atmosphärische Luft einwirken lässt, aber auch hier nur in sehr geringer Menge.

Eigenschaften.

Das Ozon ist eine allotropische Modification des Sauerstoffs.

Das Ozon weicht in seinen Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoffe in sehr bemerkenswerther Weise ab. Seine bis jetzt mit Sicherheit festgestellten Eigenschaften sind folgende: Es besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, es reizt, eingeathmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist überhaupt sehr giftig und tödtet kleinere Thiere rasch; vor Allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dass es das energischste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung energisch oxydirend und führt die meisten Körper in die höchste Oxydationsstufe über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorsäure, Arsen in Arsensäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, Ammoniak in salpetersaures Ammonium u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dass mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs Tiefste bläut. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen führen den Namen **Ozonometer** und sind das empfindlichste Reagens auf Ozon, welches aber in allen jenen Fällen unanwendbar ist, wo andere Jod aus Jodkalium abscheidende Substanzen zugegen sind. Auch viele organische Körper werden durch Ozon sehr energisch oxydirt und unter Umständen förmlich verbrannt, d. h. in die einfachsten Verbindungen verwandelt, andere werden dadurch in einer bestimmten, bei einem gewissen Punkte stehenbleibenden Weise verändert. Guajaktinctur wird dadurch gebläut, organische Farbstoffe aber,

und wirkt bei gewöhnlicher Temperatur energisch oxydirend.

Ozonometer.

Ozon ist ein kräftiges Bleichmittel.

so namentlich Indigolösung, werden sehr rasch gebleicht. Es ist daher das Ozon ein sehr energisches Bleichmittel, eben in Folge seiner oxydirenden Wirkungen. Alle diejenigen Substanzen, die sich durch Ozon oxydiren, entozonisiren die ozonisirte Luft, d. h. sie nehmen das Ozon auf, und die rückständige Luft enthält nun den gewöhnlichen Sauerstoff.

Das Ozon besitzt ferner eine grössere, nach allerdings nur indirecten Beobachtungen eine $1^1/_2$mal grössere Dichtigkeit, als gewöhnlicher Sauerstoff und ist demnach als verdichteter Sauerstoff zu betrachten. Wird eine gegebene Volumensmenge gewöhnlichen Sauerstoffs ozonisirt, so nimmt das Volumen desselben ab, und zwar ist die Grösse der Contraction proportional der Stärke der Ozonisation. Behandelt man den ozonisirten Sauerstoff mit Jodkalium, so verschwindet das Ozon daraus ohne Volumensverminderung. Durch Glühhitze wird es zersetzt, es bleibt gewöhnlicher Sauerstoff zurück. Hierbei findet wieder eine Volumensvergrösserung statt, welche so viel als das Volumen desjenigen Sauerstoffs beträgt, den er ozonisirt an Jodkalium abgeben kann. Mit anderen Worten: das Volumen des entozonisirten Sauerstoffs ist gleich dem Volumen des Sauerstoffs vor der Ozonisation.

Das Ozon wird endlich auch noch durch gewisse Hyperoxyde, wie Wasserstoffsuperoxyd, Blei- und Baryumhyperoxyd zerstört, wobei diese letzteren in einfache Oxyde verwandelt werden, während gewöhnlicher Sauerstoff entweicht.

Vorkommen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist übrigens meist sehr gering, sehr schwankend, und wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung und anderen Momenten abhängig.

Von einer Darstellung reinen Ozons kann nicht die Rede sein, da eine Methode, sich diesen merkwürdigen Körper in erheblicher Menge zu verschaffen, noch fehlt. Man kann gewöhnlichen Sauerstoff, oder auch wohl atmosphärische Luft mit den wirksamsten Ozonisationsmitteln behandeln, und immer wird nur eine relativ geringe Menge von Sauerstoff in Ozon verwandelt sein. Schafft man das gebildete Ozon immer wieder fort, so kann man allerdings allen Sauerstoff bis auf das letzte Theilchen in Ozon verwandeln; allein das Fortschaffen besteht eben nur in der Entozonisirung, in der Verwendung des Ozons, und so lässt sich darauf keine Methode der Darstellung gründen. Wenn Sauerstoff so stark wie möglich ozonisirt ist, enthält er im günstigsten Falle 5 Proc. dieses Körpers. Die Unmöglichkeit, Ozon sich in grösserer Menge zu verschaffen, ist der Grund, warum die Eigenschaften des reinen Ozons eigentlich noch gar nicht bekannt sind, und sich alle Angaben nur auf Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und geringen Mengen Ozon beziehen. Das, was wir von den Eigenschaften derartiger Gemenge kennen, berechtigt uns aber anzunehmen, dass es im reinen Zustande grossartige Wirkungen hervorbringen müsste.

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

Die *Bildungsweisen* des Ozons sind sehr mannigfach; es kann nämlich das Ozon auf *elektrischem*, auf *elektrolytischem* und auf *chemischem* Wege erzeugt werden. Lässt man durch reines Sauerstoffgas zahlreiche elektrische Funken aus einem kräftigen Inductionsapparate schlagen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons und bläut Jodkaliumstärke merklich. Eine viel kräftigere Wirkung erzielt man aber, wenn man den Inductionsstrom unter starker Spannung durch Sauerstoff ohne Funkenentladung gehen lässt, um alle starke Licht- und Wärmeentwickelung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden. Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, mittelst eines galvanischen Stroms: das am positiven Pole sich ausscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Auf chemischem Wege endlich erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure vermischt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen, sowie bei der massenhaften Wasserverdunstung, wie sie an den Seeküsten, Gradirhäusern etc. vor sich geht. Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Oele, haben ferner die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, *namentlich unter dem Einflusse des Lichtes*, sich mit Sauerstoff zu beladen, selben, ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden, zu ozonisiren, und ihn an andere oxydable Körper wieder abzugeben. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen alle charakteristischen Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Man nennt solche Körper *Ozonträger*. Sie geben zuweilen ihren Sauerstoff ohne Weiteres an oxydirbare Körper ab, zuweilen aber erst unter Mithülfe eines dritten, der ihn von dem einen Körper auf den anderen gewissermaassen überträgt. Solche *übertragende* Körper sind meist organische, worunter insbesondere die Blutzellen (Haemoglobin) zu erwähnen sind; es gehören dazu aber auch anorganische, wie z. B. Platin, als Platinmohr oder Platinschwamm, und Eisenoxydulsalze. Die physiologische Bedeutung dieser höchst merkwürdigen Thatsachen kann erst in der physiologischen Chemie erörtert werden.

Ozonträger und Ozon übertragende Körper.

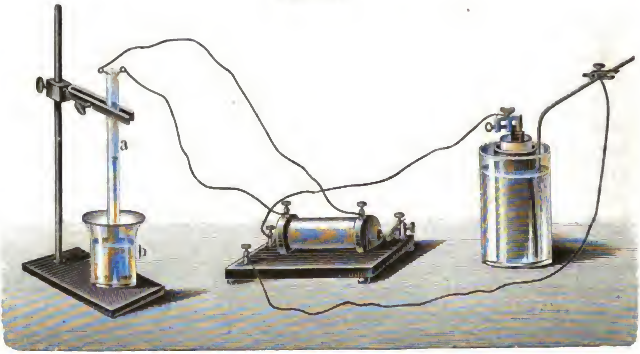
Auf Grund der bei der Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffs stattfindenden Volumensänderungen nimmt man gegenwärtig an, das Ozon sei ein aus drei *Atomen* Sauerstoff bestehendes Sauerstoff*molekül*, während ein *Molekül* gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei *Atomen* bestünde. Die Formel des Sauerstoffmoleküls wäre demnach ΘΘ, jene des Ozons ΘΘ,Θ. Die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen werden das Verständniss dieser Theorie erleichtern.

Chemische Technik und Experimente.

Die Bildung des Ozons auf elektrolytischem Wege erläutert man sehr einfach durch nachstehenden Versuch, Fig. 172.

Das mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerrohr *a* enthält Sauerstoffgas, über verdünntem Jodkaliumstärkekleister in *b* abgesperrt.

Fig. 172.



Man verbindet nun die beiden Drähte mit einem Inductionsapparate und lässt Funken durchschlagen. Sehr bald giebt sich die Bildung des Ozons durch die Bläuung der Jodstärke zu erkennen.

Zur Erläuterung der Bildung des Ozons auf elektrolytischem Wege eignet sich der in Fig. 44 abgebildete Buff'sche Wasserzersetzungsapparat. Man elektrolysirt mittelst dieses Apparates in der auf S. 114 genau beschriebenen Weise stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1 Thl. Schwefelsäure auf 16 Thle. Wasser) und lässt das in der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Oeffnung des betreffenden Hahns austreten. Es riecht sehr stark nach Ozon, und bläut ein darüber gehaltenes Ozonometer augenblicklich.

Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platiniridiumdrähten als Elektroden (Methode von Soret: Compt. rend. LVI. 390).

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft auf chemischem Wege möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 173 abgebildeten Form und etwa 40 Liter Capacität, bringt man ein Paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung der Flasche lose mit einem Stöpsel und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16° bis 20° C. mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich

schwarzblau wird. Für Collegienversuche mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleioxydhydrat bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braungefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, Guajaktinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch erfordert einige Zeit).

Fig. 173.



Die rasche Uebertragung des Ozons von sogenannten Ozonträgern auf dritte Körper durch Vermittelung von Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchen lässt sich durch sehr schlagende Versuche veranschaulichen.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöls auf, welches man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt, und daran erkennt, dass solches Oel die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht, — so bläut sich die Guajaktinctur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung zufügt. Ozonisirtes Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Aehnlich verhalten sich ozonisirter Aether und Bittermandelöl.

Die neueren chemischen Theorien.

Volumgewichtsformeln.

Volumgewichtsformeln.

Die Zeichensprache, deren wir uns bisher zur Darstellung chemischer Vorgänge bedienten, die Anwendung der Symbole mit ihrem, durch die Verbindungsgewichte oder Aequivalente gegebenen gewichtlichen Werthe, liess an Präcision und Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig, sofern es sich eben um die bei chemischen Processen in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen der Elemente und ihrer Verbindungen handelte.

Die Formeln HO, HCl, H_3N, für Wasser, Salzsäure und Ammoniak, die Formelgleichung HO + Cl = HCl + O, drücken ohne Weiteres aus, dass im Wasser auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff, in der Salzsäure auf 1 Gewthl. Wasserstoff 35·5 Gewthle. Chlor, im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff enthalten sind, und ebenso einfach drückt die oben beispielsweise gegebene Formelgleichung aus, dass bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor für je 9 Gewthle. Wasser 35·5 Gewthle. Chlor erforderlich sind, und dass 36·5 Gewthle. Salzsäure und 8 Gewthle. Sauerstoff das Product der Zersetzung darstellen.

Allein wie uns nun schon zur Genüge bekannt ist, finden bei Gasen und Dämpfen die Affinitätswirkungen nicht allein nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach ebenso unveränderlichen einfachen Raumverhältnissen statt.

Wasserstoffgas und Chlorgas vereinigen sich nicht nur in dem unveränderlichen Gewichtsverhältnisse von 1 Gewthl. Wasserstoff und 35·5 Gewthln. Chlor zu 36·5 Gewthln. Chlorwasserstoffgas, sondern es vereinigen sich dabei gleichzeitig je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Wenn ferner durch chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas Wasser gebildet wird, so verbinden sich unveränderlich je 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthle. Sauerstoff zu 9 Gewthln. Wasser, aber ebenso unveränderlich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf, so dass also in diesem

Falle das Productvolumen um $^1/_3$ kleiner ist, als das Volumen der Gase vor der Vereinigung. Hieraus folgt unwiderleglich, dass bei gasförmigen Körpern ein Zusammenhang zwischen Verbindungsgewicht und Volumen bestehen müsse. Gleiche Volumina verschiedener Gase müssen Gewichtsmengen einschliessen, welche den Verbindungsgewichten proportional sind, oder zu ihnen in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Denn es ist klar, dass wenn 1 Gewthl. Wasserstoff und 35·5 Gewthle. Chlor sich zu 36·5 Gewthln. Salzsäure, zugleich aber je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas vereinigen, die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas und diejenigen eines doppelt so grossen Volumens Salzsäuregas in dem Verhältnisse 1 : 35·5 : 36·5 stehen müssen, und ebenso unwiderleglich ist die Folgerung, dass wenn 1 Gewthl. und 2 Vol. Wasserstoffgas und 8 Gewthle. und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser zusammentreten, die Gewichte der 2 Volumina Wasserstoff und des 1 Volumens Sauerstoff sich wie 1 : 8 verhalten werden, sowie, dass die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoff- und Sauerstoffgas durch die Zahlen $^1/_2$ und 8 ausgedrückt werden müssen.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase sind aber ihre sogenannten specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase, oder ihre Volumgewichte stehen daher zu den Verbindungsgewichten derselben in nächster Beziehung.

Die Aequivalentformeln geben über die räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen keinen Aufschluss.

Diese räumlichen Verhältnisse aber finden bei den von uns bisher gebrauchten Formeln keinerlei Ausdruck. Die Formeln HCl, HO, H_3N lassen uns über die Volumenverhältnisse des Chlorwasserstoffgases, des Wassergases, des Ammoniakgases und ihrer gasförmigen Elemente völlig im Dunkeln, denn die Symbole H, Cl, O, N hatten für uns bisher nur eine gewichtliche, aber keine räumliche Bedeutung; sie sagen uns nicht, welche relativen Räume unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur 1 Gewthl. Wasserstoff, 35·5 Gewthle. Chlor, 8 Gewthle. Sauerstoff und 14 Gewthle. Stickstoff erfüllen; die Formeln sagen uns fernerhin darüber, in welchem Volumenverhältnisse die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, von Wasserstoff und Sauerstoff, von Wasserstoff und Stickstoff erfolgt, nicht das Geringste.

Aber auch die bisher für die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe üblichen Zahlenausdrücke, welche sich bekanntlich auf die atmosphärische Luft als Einheit bezogen, waren wenig geeignet, die einfachen Beziehungen der specifischen Gewichte zu den Verbindungsgewichten zu übersichtlichem Ausdrucke zu bringen. Die Zahlen 0·0693 (specif. Gewicht des Wasserstoffs) und 2·458 (specif. Gewicht des Chlors) verhalten sich allerdings, wie man durch eine einfache Division finden kann, wie 1 : 35·5 und die Zahlen 2 . 0·0693 (d. h. das Gewicht zweier Volumina Wasserstoff) und 1·108 (d. h. das Gewicht eines Vol. Sauerstoffs) wie 1 : 8, allein die gewählten Zahlenausdrücke verschleiern diese einfachen Verhältnisse viel mehr, als dass sie selbe zur klaren Uebersicht brächten.

Anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, gewissermaassen als Normalelement, von welchem wir ja auch bei den Verbindungsgewichten ausgingen, den Wasserstoff wählen, was, von Allem abgesehen, an und für sich schon rationeller ist, als von einer Einheit auszugehen, die wie die atmosphärische Luft ein Gasgemenge ist. Dann erhalten wir, wie nachstehende Tabelle erläutert, für die specifischen Gewichte oder Volumgewichte Zahlenausdrücke, welche die einfachen Beziehungen zwischen Verbindungs- und Volumgewicht zur klarsten übersichtlichsten Anschauung bringen.

Die Volumgewichte, oder die specifischen Gewichte, der Gase, H = 1 gesetzt, drücken die einfachen Beziehungen zwischen Volum- und Verbindungsgewicht sehr übersichtlich aus.

	Symbole und Formeln.	Specif. Gew. Atm. L. = 1.	Specif. Gew. H = 1. Volumgewicht.	Verbindungsgewicht.
Wasserstoff	H	0·0693	1	1
Sauerstoff	O	1·108	16	8
Schwefel	S	2·216	32	16
Selen	Se	5·400	79·5	39·75
Stickstoff	N	0·969	14	14
Phosphor	P	4·294	62	31
Arsen	As	10·388	150	75
Chlor	Cl	2·458	35·5	35·5
Brom	Br	5·540	80	80
Jod	J	8·795	127	127
Kohlenstoff	C	0·829	12	6
Silicium	Si	1·940	28	14
Wasserdampf	HO	0·623	9	9
Schwefelwasserstoff . .	HS	1·177	17	17
Chlorwasserstoff	HCl	1·264	18·25	36·5
Ammoniak	H_3N	0·589	8·5	17
Phosphorwasserstoff . .	H_3P	1·185	17	34
Arsenwasserstoff	H_3As	2·696	39	78
Grubengas	C_2H_4	0·554	8	16
Siliciumchlorid	Si_2Cl_4	5·939	85	170

Die in der ersten Columne verzeichneten älteren specifischen Gewichte lassen die einfachen Beziehungen derselben zu den Verbindungsgewichten durchaus nicht erkennen, während ein Blick auf die beiden letzten Columnen und ihre Zahlen genügt, um dieselben klar hervortreten zu sehen. Verbindungsgewicht und Volumgewicht fallen, wie man sieht, zusammen

bei Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Wasserdampf und Schwefelwasserstoffgas; das Volumgewicht ist doppelt so gross wie das Verbindungsgewicht bei Sauerstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium; das Volumgewicht ist halb so gross wie das Verbindungsgewicht bei Chlorwasserstoffgas, Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff, bei Siliciumchlorid und bei Grubengas.

Zu dieser Tabelle ist aber zu bemerken, dass die specifischen Gewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes hypothetische, aus flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums abgeleitete Werthe sind. Die vollkommene Feuerbeständigkeit der beiden Elemente schliesst jede directe Bestimmung aus.

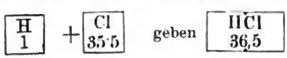
Die Benutzung der Symbole in der Bedeutung der Volumgewichte liefert die Elemente einer die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen gleichzeitig ausdrückenden chemischen Zeichensprache.

Es liegt nun auf der Hand: die Benutzung unserer gewöhnlichen oder passend modificirter Symbole im Sinne der Volumgewichte und mit der räumlichen und gewichtlichen Bedeutung der letzteren würde uns die Elemente einer chemischen Zeichensprache liefern, die vor der bisher üblichen den grossen Vorzug hätte, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei Affinitätswirkungen gleichzeitig und ebenso einfach auszudrücken, natürlich unter der Voraussetzung, dass räumliche Verhältnisse dabei überhaupt in Frage kämen und ebenso sicher ermittelt wären, wie die gewichtlichen. Je mehr Beziehungen wir aber durch eine Zeichensprache ausdrücken können, desto werthvoller wird sie für uns.

Die nachstehende Betrachtung soll dies erläutern.

Volumetrische Structur der Salzsäure,

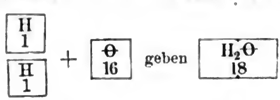
1 Volum = 1 Gewthl. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Volum = 35·5 Gewthln. Chlor zu 2 Volumina = 36·5 Gewthln. Salzsäuredampf. Drücken wir, nach A. W. Hofmann's Vorgang, die gleichen Volumina Wasserstoff und Chlor durch gleich grosse Quadrate, in welche wir Symbol und Volumgewicht schreiben, und die zwei Volumina der gebildeten Salzsäure durch ein doppelt so grosses Quadrat mit Formel und der dazu gehörigen Gewichtszahl aus, so erhalten wir folgendes Schema:



1 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

des Wassers,

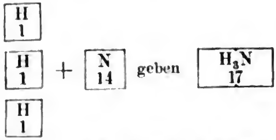
2 Vol. = 2 Gewthle. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Vol. = 16 Gewthln. Sauerstoff zu 2 Vol. = 18 Gewthln. Wasserdampf: graphisch:



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

des Ammoniaks,

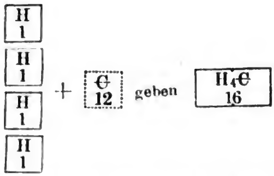
2 Vol. = 17 Gewthle. Ammoniakgas entstehen durch Condensation von 3 Vol. = 3 Gewthln. Wasserstoff und 1 Vol. = 14 Gewthln. Stickstoff, graphisch:



3 Vol. + 1 Vol. geben 2 Volumina.

des Grubengases.

Im Grubengase sind nach unseren Erfahrungen und zum Theil hypothetischen Voraussetzungen, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gewthle. mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf = 12 Gewthln. zu 2 Volumina verdichtet. Graphisch:



4 Vol. + 1 Vol. geben 2 Volumina.

Diese graphischen Darstellungen mit ihren Quadraten lassen die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoffgas, von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf, von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniakgas, endlich von Wasserstoff und Kohlenstoffdampf zu Grubengas auf einen Blick ersehen und lehren gleichzeitig, wie verschiedene Gewichtsmengen der Elemente sowohl wie der Verbindungen, natürlich unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur, gleiche Räume erfüllen; sie machen ferner anschaulich, wie bei sehr verschiedenen Volumenverhältnissen der auf einander einwirkenden Bestandtheile, das Volumen der gebildeten Verbindung: das Productvolumen, immer dieselbe räumliche Grösse darstellt, die das Doppelte derjenigen ist, welche 1 Gewthl. Wasserstoff beansprucht, demnach, wenn wir das Volumen von 1 Gewthl. Wasserstoff = 1 setzen, 2 Volumina repräsentirt. Die Gewichte dieser Productvolumina sind natürlich ebenfalls doppelt so gross wie die Volumgewichte der betreffenden Verbindungen, da ja diese Productvolumina die Gewichte zweier Volumgewichte darstellen.

Auch die Raumveränderungen: die Condensationen, welche bei der Bildung der als Beispiel gewählten Verbindungen stattfinden, treten bei obigen graphischen Darstellungen deutlich hervor:

Salzsäure .	1 Vol. H	+	1 Vol. Cl	geben	2 Vol.,	keine Condensation			
Wasser . .	2 „ H	+	1 „ Θ	„	2 „	Condensation um			1/3
Ammoniak .	3 „ H	+	1 „ N	„	2 „	„		„	1/2
Grubengas .	4 „ H	+	1 „ Ȼ	„	2 „	„		„	3/5

Setzen wir nun an die Stelle der Quadrate die betreffenden Symbole, aber im räumlichen und gewichtlichen Sinne der ersteren, d. h. in jenem der Volumgewichte, wobei wir, um keine Verwirrung anzurichten, die Symbole des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, als auf die von den älteren Verbindungsgewichten (Aequivalenten) abweichenden Volumgewichte (16 und 12) dieser Elemente bezogen, durchstrichen, d. h. Θ und Ȼ schreiben, so erhalten wir nachstehende Formelausdrücke für Salzsäure, Wasser, Ammoniak und Grubengas:

$$HCl \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\text{Ȼ}$$

Salzsäure Wasser Ammoniak Grubengas

wofür wir noch kürzer HCl, $H_2\Theta$, NH_3, $\text{Ȼ}H_4$ setzen können.

Erweiterte Bedeutung der Volumgewichtsformeln gegenüber den Verbindungsgewichtsformeln.

Diese Formeln drücken gegenüber den älteren mehr aus, denn während die letzteren nur über Art und Zahl der Elemente, sowie über ihre Gewichtsverhältnisse Aufschluss geben, lernen wir aus obigen Ausdrücken zugleich alle räumlichen Beziehungen bei Affinitätswirkungen kennen.

Die Formel $H_2\Theta$ z. B. sagt, dass die Bestandtheile des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff sind, dass sich zu Wasser 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas vereinigen, und dass durch die Zersetzung des Wassers auf je 2 Volumina Wasserstoffgas 1 Volumen Sauerstoffgas erhalten wird; sie sagt, dass dem Gewichte nach im Wasser 2 Gewthle Wasserstoff mit 16 Gewthln. Sauerstoff oder, was dasselbe ist, 1 Gewthl. Wasserstoff mit 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden sind; dass bei der Vereinigung der zwei Volumina Wasserstoff und des 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasserdampf gebildet werden, sonach das Productvolum nicht gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, sondern um 1/3 verkleinert ist; endlich dass das Volumgewicht des Wasserdampfes (die Hälfte des Gewichtes des Productvolums) auf Wasserstoff als Einheit bezogen 9 ist.

Wir haben keineswegs zufällig diese vier Verbindungen als Beispiele gewählt, sondern deshalb, weil sie in gewissem Sinne als Structurmodelle, als Typen anderer Verbindungen ähnlicher Structur und volumetrischer Zusammensetzung zu betrachten sind. Aus der ausführlichen Betrachtung der sogenannten nicht-metallischen Elemente ergiebt sich für gewisse Gruppen derselben eine so ausgesprochene Familienähnlichkeit der einzelnen Glieder, dass in der That die Kenntniss der chemischen Verhältnisse des einen, die aller übrigen in sich schliesst. So haben wir Brom und Jod, gewissermaassen auch Fluor, die sogenannten Salz-

bildner, als die getreuen Copien des Prototypen derselben: des Chlors, erkannt; wir haben wiederholt Gelegenheit gehabt, die vielen Analogien zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen und auch wohl Tellur uns entgegentreten zu sehen; wir haben die chemischen Verhältnisse des Stickstoffs und seiner Verbindungen bei Phosphor, Arsen und Antimon vielfach wiedergefunden; wir haben endlich Kohlenstoff, Silicium und Bor in eine verwandte Gruppe zusammenzufassen Gründe gehabt.

Salzsäure kann als Typus des Brom- und Jod- und wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs,

Brom- und Jodwasserstoff sind nach dem Typus des Chlorwasserstoffs zusammengesetzt; die uns bekannten Formeln

$$HCl,\ HBr,\ HJ$$

haben die gleiche Bedeutung und drücken für alle drei Verbindungen alle die Beziehungen aus, die uns die Formel des Chlorwasserstoffs erschliesst. Setzen wir in das eine Quadrat unserer ersten graphischen Darstellung statt des Symbols Cl und der Zahl 35·5 das Symbol Br und die Zahl 80 und in jenes das Productvolum repräsentirende Doppelquadrat für die Formel HCl und die Zahl 36·5 die Formel HBr und die Zahl 81, so behält diese graphische Darstellung im Uebrigen die gleiche räumliche Bedeutung. Dasselbe gilt für den Jodwasserstoff und, wie wir wenigstens aus der Analogie schliessen dürfen, denn die Volumverhältnisse sind für den Fluorwasserstoff nicht bestimmt, sehr wahrscheinlich auch für diesen.

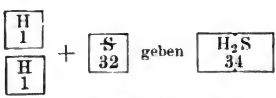
Wasser als Typus des Schwefel- und Selenwasserstoffs angesehen werden.

Vergleichen wir den Schwefel- und Selenwasserstoff mit dem Wasser, so gelangen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

So wie zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff unter Verdichtung auf 2 Vol. Wasserdampf zusammentreten, so treten auch 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas, ferner 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Selendampf zu 2 Vol. Selenwasserstoffgas zusammen, und unsere graphische Darstellung mit den durchstrichenen Symbolen S und Se für die Volumgewichte des Schwefels und Selens lässt uns die vollkommene räumliche Analogie der drei Verbindungen sofort erkennen:



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.



2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

$$\left.\begin{array}{c}\boxed{\begin{array}{c}H\\1\end{array}}\\\boxed{\begin{array}{c}H\\1\end{array}}\end{array}\right. + \boxed{\begin{array}{c}Se\\79{,}5\end{array}} \text{ geben } \boxed{\begin{array}{c}H_2Se\\81{,}5\end{array}}$$

2 Vol. + 1 Vol. geben 2 Vol.

Den Analogien nach zu schliessen, würde sich dem Wasser, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auch der Tellurwasserstoff anreihen, allein es liegen darüber keine Erfahrungen vor, und dass man sich von Analogien nicht zu weit fortreissen lassen darf, wird schon die nächste Betrachtung lehren. Wir beschränken uns daher auf die genannten Verbindungen und haben für diese, nachstehende, die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen umfassenden Formelausdrücke:

$$2\,H + \Theta = H_2\Theta$$
$$2\,H + S = H_2S$$
$$2\,H + Se = H_2Se$$

Räumliche Anomalie des Phosphor- und Arsenwasserstoffgases gegenüber dem sonst so ähnlichen Ammoniakgase.

Drei Verbindungen von grösster Analogie des chemischen Charakters und der Proportionalität der Zusammensetzung im Sinne der Verbindungsgewichte sind Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, deren Zusammensetzung wir

$$H_3N$$
$$H_3P$$
$$H_3As$$

ausdrückten, welche allerdings nur aussagen, dass im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff, im Phosphorwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 31 Gewthle. Phosphor und im Arsenwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 75 Gewthle. Arsen enthalten sind. Nun bedeutet uns aber, im Sinne der Volumgewichte gebraucht, die Formel H_3N für das Ammoniak auch seine räumlichen Beziehungen, denn beim Stickstoff fallen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, das Symbol N bedeutet uns 14 Gewthle. und 1 Volumen. Das Productvolumen ist, wie wir nun schon wissen, auch hier = 2 Volumina, deren Gewicht durch die Zahl 17 repräsentirt wird; das Gewicht eines Volumens Ammoniakgases, das Volumgewicht desselben, ist mithin, wie auch die obige Tabelle zeigt, 8·5. Fallen nun auch beim Phosphor und Arsen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, so ist Ammoniak ebenso vollständig das Structurmodell für Phosphor- und Arsenwasserstoff, wie es die Salzsäure für Jod- und Bromwasserstoff, das Wasser für Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff ist.

Unter der Voraussetzung gleicher volumetrischer Constitution des Phosphor- und Arsenwasserstoffs müssen die Volumgewichte des Phosphor-

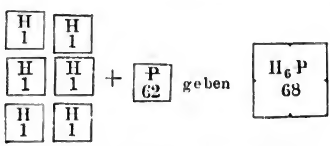
und Arsenwasserstoffs 17 und 39 sein, wie sich aus nachstehenden Betrachtungen ergiebt:

$$H_3 + P = H_3 P = 34 \text{ Gewthle.} = 2 \text{ Vol.} \frac{34}{2} = 17$$

$$H_3 + As = H_3 As = 78 \quad \text{„} \quad = 2 \text{ Vol.} \frac{78}{2} = 39$$

und wie es in der That durch den Versuch bestätigt ist. Allein das *Verbindungsgewicht* des Phosphors = 31 Gewthle. und jenes des Arsens = 75 Gewthle. fallen *nicht* mit den *Volumgewichten* dieser Elemente zusammen, letztere sind vielmehr *doppelt so gross* wie die Verbindungsgewichte und, wie die obige Tabelle zeigt, durch die Zahlen 62 und 150 repräsentirt. Wir können daher das Symbol P nicht im Sinne des Symbols N, d. h. gleichzeitig für Verbindungs- und Volumgewicht benutzen und die erwartete Analogie lässt hier im Stiche. Zwar enthält jede der drei Verbindungen in 2 Volumina 3 Vol. Wasserstoff, bei einer jeden derselben hat der Versuch genau das Volumgewicht geliefert, welches sich aus der Gewichtsanalyse berechnet, allein die Gewichtsmengen Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche in den drei Verbindungen mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff zusammentreten, sind die Gewichte *ungleicher Volumina* der drei Elemente. Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs 14 entspricht *einem* Volumen, die Verbindungsgewichte des Phosphors 31 und des Arsens 75 entsprechen nur *einem halben Volumen*.

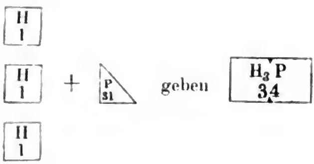
Wollen wir daher die Zusammensetzung des Phosphor- und Arsenwasserstoffs durch Formeln ausdrücken, welche die *gewichtlichen* und *räumlichen* Beziehungen umfassen, so müssen wir entweder die dem Ammoniakstructurmodell entsprechende Formel $H_3 P$ für den Phosphorwasserstoff aufgeben und, das Symbol Ᵽ im Sinne des *Volumgewichts* des Phosphors benutzend, die Formel des Phosphorwasserstoffgases H_6Ᵽ schreiben, oder wir müssen, indem wir die Formeln $H_3 P$ und $H_3 As$ beibehalten, dessen eingedenk sein, dass die Symbole P und As mit ihrem gewichtlichen Werthe 31 und 75 *nur einem halben Volumen* entsprechen; im ersteren Falle versinnlicht uns die gewichtliche und räumliche Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs nachstehende graphische Darstellung:



6 Vol. + 1 Vol. geben 4 Vol.

Diese Darstellung lässt sich sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen; wir haben dafür nichts weiter zu thun, als in das Quadrat des Phosphors statt Symbol und Gewicht dieses Elementes nunmehr As = 150, und in das Quadrat des Productvolumens H_6As = 156 einzusetzen.

Auf diese Weise geht aber die räumliche Analogie des Phosphorwasserstoffs und des Arsenwasserstoffs mit dem Ammoniak völlig verloren; bei nachstehender Darstellung aber bleibt sie gewichtlich und räumlich wenigstens in Bezug auf den Wasserstoff und das Productvolumen erhalten:



3 Vol. + $^1/_2$ Vol. geben 2 Vol.

Auch hier lässt sich diese Betrachtung sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen, wie das näher zu erörtern nach dem Gesagten vollkommen überflüssig ist. Da beide Betrachtungen Anomalien in sich schliessen, deren man eingedenk bleiben muss, so dürfte die letztere als diejenige, welche das Ammoniak als Structurmodell für Phosphor- und Arsenwasserstoff aufrecht erhält, den Vorzug verdienen.

Wir haben gezeigt, dass Chlorwasserstoff das Structurmodell für eine Anzahl ähnlicher Verbindungen: des Brom-, des Jod-, wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs ist, woran wir noch zahlreiche organische Verbindungen reihen könnten; dass sich die Structur des Wassers in jener des Schwefel- und Selenwasserstoffs wiederfindet und endlich, dass eine Analogie zwischen den Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff, Arsen und Phosphor besteht, welche, wie wir soeben gesehen haben, allerdings eine nur unvollständige ist.

Grubengas kann als Typus für Siliciumchlorid und wahrscheinlich auch für Siliciumwasserstoff angesehen werden.

Die vierte der gewissermaassen typischen Wasserstoffverbindungen, an welchen wir die Anwendung der Volumgewichte zu einer chemischen Zeichensprache dargelegt haben, das Grubengas: $ЄH_4$, kann als Structurmodell für das Siliciumwasserstoffgas, welches dann die Formel SiH_4 erhält und für das Siliciumchlorid insofern angesehen werden, als in letzterem der Wasserstoff des Siliciumwasserstoffs durch Chlor ersetzt gedacht werden kann, wo dann die Formel $SiCl_4$ alle gewichtlichen und räumlichen Beziehungen in sich schliesst, welche für die Formel des Grubengases Geltung haben.

Von den 16 Elementen, welche wir bisher kennen gelernt haben, sind es nur drei: *Tellur*, *Antimon* und *Bor*, welche wir bei diesen Betrachtungen ausser Spiel lassen mussten, da ihre Volumgewichte direct nicht bestimmbar, und auch die flüchtigen Verbindungen dieser Elemente nicht hinreichend genau studirt sind, um das hypothetische Volumgewicht des entsprechenden Elementes daraus abzuleiten. Das Fluor kennen wir in freiem Zustande bekanntlich so gut wie gar nicht, allein der Charakter des Fluorwasserstoffs lässt es kaum zweifelhaft, dass er sich dem Chlorwasserstofftypus unterordnet und das Volumgewicht des Fluors dem Verbindungsgewicht gleich zu setzen sein wird.

Vom Standpunkte der neueren Theorie sind die Volumgewichte auch die Verbindungsgewichte.

Vom Standpunkte der nun entwickelten neueren Zeichensprache sind die Volumgewichte zugleich die Verbindungsgewichte, denn sie drücken auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente verbinden, aus; demnach sind Θ = 16, S = 32, Se = 79·5, Ȼ = 12, Si = 28, ebenso die Verbindungsgewichte, wie H = 1, Cl = 1, N = 14 u. s. w. Alle diese Gewichte erfüllen aber zugleich gleiche Räume, mit Ausnahme des Phosphors und Arsens, die *halbvolumig* sind, wo also die Verbindungsgewichte nicht 1 Vol., sondern ½ Vol. entsprechen.

In nachstehender Tabelle geben wir die neueren Verbindungsgewichte mit den graphisch versinnlichten, dazu gehörigen Räumen.

Name.	Symbole.	Neuere Verbindungs-gewichte.	Dazu gehöriges Volumen.
Wasserstoff	H	1	[H]
Chlor	Cl	35·5	[Cl]
Brom	Br	80	[Br]
Jod	J	127	[J]
Fluor	F	19	[F]
Sauerstoff	Θ	16	[Θ]
Schwefel	S	32	[S]
Selen	Se	79·5	[Se]
Stickstoff	N	14	[N]
Phosphor	P	31	△ P
Arsen	As	75	△ As
Kohlenstoff	C̵	12	[C̵]
Silicium	Si	28	[Si]

Wenn die älteren Verbindungsgewichte gänzlich ausser Gebrauch wären, so könnten wir bei den Symbolen des Sauerstoffs, Schwefels, Selens, Kohlenstoffs und Siliciums den Horizontalstrich weglassen, und O, Se, Se, C und Si für die Volumgewichte benutzen, wie es in der That von Seiten der meisten Chemiker geschieht; allein da erstere Voraussetzung nicht zutrifft, vielmehr die älteren Verbindungsgewichte: die sogenannten Aequivalente noch vielfach benutzt werden, so erscheint es, um bedenkliche Verwechselungen zu vermeiden, in einem für Anfänger bestimmten Buche

rathsam, die durchstrichenen Symbole für die oben bezeichneten Elemente vorläufig noch beizubehalten.

Aeltere und neuere Formeln einiger Verbindungen.

Mittelst der neueren Zeichensprache lassen sich nun natürlich die gewichtliche und volumetrische Zusammensetzung gleichzeitig ausdrückende Formeln für die verschiedensten Verbindungen construiren, wie wir es im Verlauf unserer Betrachtungen über die Metalloide überall da bereits gethan haben, wo Volumenverhältnisse in Frage kamen.

Wir stellen zum Belege des Gesagten und zur Vergleichung die älteren Formeln einiger Verbindungen den neueren gegenüber.

	Alte Form	Neue Form
Stickoxydul	NO	$N_2Θ$
Stickoxyd	NO_2	$N Θ$
Untersalpetersäure	NO_4	$N Θ_2$
Schweflige Säure	SO_2	$S Θ_2$
Kohlenoxyd	CO	Ꞓ Θ
Kohlensäure	CO_2	Ꞓ $Θ_2$

Die Anwendung der Symbole im Sinne der, mit Ausnahme des Phosphors und Arsens, mit den Volumgewichten zusammenfallenden neueren Verbindungsgewichte bringt es mit sich, dass wir auch die Formeln aller jener Verbindungen, bei denen Volumenverhältnisse gar nicht in Frage kommen, der Consequenz halber verdoppeln müssen, bei welchen nach der früheren Ausdrucksweise der Sauerstoff mit dem gewichtlichen Werthe von 8, oder der Schwefel mit jenem von 16 in selben angenommen wurde. Wenn in der That 16 Gewichtstheile die geringste Gewichtsmenge des Sauerstoffs ist, die wir in Verbindungen annehmen, so muss die ältere Formel des Kaliumoxyds KO in die Formel $K_2Θ$ umgewandelt, respective gewichtlich verdoppelt werden, und wenn wir das Verbindungsgewicht des Schwefels = 32 Gewichtstheile annehmen, so verwandelt sich die ältere Formel der Schwefelsäure HSO_4 in die Formel $H_2SΘ_4$, welche übrigens auch schon durch die zweibasische Natur der Schwefelsäure gerechtfertigt ist.

Dass bei dieser neueren Ausdrucksweise aber die gewichtlichen Verhältnisse der Bestandtheile von Verbindungen in keiner Weise alterirt werden, liegt Jedem auf der Hand, der dessen eingedenk bleibt, dass die Verbindungsgewichte ja eben nur Verhältnisszahlen sind, und es gewichtlich keinen Unterschied macht, ob ich sage: im Wasser seien auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff enthalten, oder ob ich dieses Verhältniss durch die Zahlen 2 und 16 ausdrücke; ob ich das Gewichtsverhältniss des Stickstoffs und Sauerstoffs im Stickoxydul durch die Zahlen 14 und 8, oder durch die doppelt so grossen 28 und 16 bezeichne.

Der grosse Vorzug, welchen die neuere Schreibweise darbietet, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse gleichzeitig auszudrücken, macht sich natürlich auch bei der Darstellung chemischer Umsetzungen in Formelgleichungen geltend.

Unsere ältere Darstellung der Zersetzung des Wassers durch Chlor: $HO + Cl = HCl + O$, fasste nur die gewichtliche Seite des Vorgangs ins Auge, während die Formelgleichung $H_2\Theta + 2\,Cl = 2\,HCl + \Theta$ auch die räumliche berücksichtigt, wie nachstehende Darstellung anschaulich macht: Volumgewichtsformelgleichungen.

$$\begin{array}{lllllll} H_2\Theta & + & Cl & + & Cl & \text{geben} & HCl & + & HCl & + & \Theta \\ 2\text{ Vol.} & + & 1\text{ Vol.} & + & 1\text{ Vol.} & \text{geben} & 2\text{ Vol.} & + & 2\text{ Vol.} & + & 1\text{ Vol.} \end{array}$$

Diese nun ausführlich erläuterte neue Zeichensprache erscheint gegenüber der älteren unvollkommneren, als ein unleugbarer Fortschritt und verallgemeinert sich mehr und mehr; von der jüngeren chemischen Generation wird sie beinahe ausschliesslich benutzt, und ist namentlich in der organischen Chemie aus Gründen, die wir später erörtern werden, längst die herrschende geworden. Sie möglichst auszubilden, haben wir daher um so mehr Veranlassung, als sie, wie wir sogleich sehen werden, aufs Engste verknüpft ist mit Bestrebungen, in die Natur der Materie und ihrer Metamorphosen einen tieferen Einblick zu gewinnen, als ihn die Erfahrung allein gewähren kann.

Aeltere atomistische Theorie. Neuere atomistische Theorie. Theorie der Molekular- und Atomgewichte.

Bisher haben wir uns fast ausschliesslich auf dem Gebiete der Thatsachen bewegt, und nur insofern die Hypothese zu Hülfe genommen, als es sich um die Festsetzung der direct nicht bestimmbaren Volumgewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes handelte. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, im gewichtlichen und räumlichen Sinne, ist eine vollkommen erhärtete Thatsache; aber über das Warum dieser Erscheinung vermag uns die Erfahrung keinen Aufschluss zu geben, hier treten Hypothese und Speculation in ihre Rechte. Aeltere atomistische Theorie.

Jeder Versuch, die physikalischen Grundphänomene der Materie: Aggregatzustände, Cohäsion, Verhältniss der Wärme zu letzterer, Theilbarkeit, Spaltbarkeit, Krystallisation, ja selbst die Grundphänomene der sogenannten Imponderabilien von einem allgemeinen und höheren Gesichtspunkte aufzufassen und tiefer zu begründen, macht für die Physik die Annahme discreter, d. h. räumlich geschiedener, unmessbar kleiner Massentheilchen unabweislich; aber nicht minder sind es die in das Gebiet der Chemie fallenden Erscheinungen der Allotropie, der Isomerie (die wir erst in der organischen Chemie kennen lernen werden) und vor Allem die der chemischen Proportionslehre zu Grunde liegenden Thatsachen, welche zu derselben Hypothese drängen.

Die Naturforscher sind gegenwärtig darüber einig, dass der Raum, welchen die wägbare Materie einnimmt, keineswegs gleichmässig und continuirlich mit Materie erfüllt ist, sondern dass die Materie als ein

Aggregat von ungezählten und unmessbar kleinen Massentheilchen zu betrachten sei. Dagegen, dass die Zwischenräume als eigentlich leere Räume im Sinne des Vacuums zu betrachten seien, sprechen gewichtige Gründe, keineswegs aber sind sie von wägbarer Materie erfüllt. Mögen wir sie mit dem Lichtäther, dem elektrischen Fluidum, oder sonst mit Aehnlichem vergleichen, nennen wir sie, wie es wohl geschieht, Kraftsphären, Wärmesphären, sicher ist es, dass wir über ihre Natur uns im Dunkeln befinden, aber ebenso sicher, dass für unsere nun folgende Betrachtung die Natur derselben von keinem unmittelbaren Belange ist.

Physikalische Atome. Die Betrachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie führt uns weiterhin zu dem Schlusse, dass die Theilbarkeit derselben insofern eine begrenzte sei, als über eine gewisse Grenze hinaus, die Theilung nicht mehr fortgesetzt werden kann, ohne ungleichartige Theilungsstücke zu liefern. Diese Betrachtung, auf welche wir unten zurückkommen, liefert uns nicht mehr weiter theilbare, unmessbar kleine Theilchen: Atome (von α privat. und τεμνο, ich schneide) der Physiker.

Die Atome der Physiker haben unter gewissen Umständen das Bestreben, sich einander zu nähern, sie gehorchen einer Attractionskraft; unter anderen Umständen dagegen stehen sie unter dem mehr oder weniger sich geltend machenden Einflusse einer Repulsivkraft, welche es bewirkt, dass sie sich von einander entfernen. Im ersten Falle sind ihre Zwischenräume natürlich am kleinsten, im letzteren ebenso natürlich am grössten. Im Sinne dieser Theorie besteht demnach das Wesen der Ausdehnung der Körper durch Wärme, sowie ihre Zusammenziehung auf einen kleineren Raum durch Abkühlung nicht darin, dass die physikalischen Atome selbst ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, sondern in der Erweiterung oder Verengerung der Zwischenräume, oder was dasselbe ist, in einer wechselseitigen Näherung und Entfernung der Massentheilchen.

In den starren Körpern sind sich die einzelnen Massentheilchen am nächsten, die Attractionskraft überwiegt; in den Flüssigkeiten sind sie zwar weiter von einander entfernt, daher ihre grössere Beweglichkeit, ihr Uebereinandergleiten, aber immerhin ist noch Attraction vorhanden, wenngleich bereits so geschwächt, dass die Massentheilchen dem Gravitationsgesetze folgend sich in horizontalen Schichten lagern; in Gasen und Dämpfen endlich haben sie das Bestreben, sich nach allen Richtungen von einander zu entfernen, sie stossen sich ab, sie folgen nur noch der Repulsivkraft. Die Zwischenräume sind daher hier natürlich am grössten, und die materiellen Punkte: die physikalischen Atome, gegen sie verschwindend klein.

Nimmt man nun an, dass alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer, diejenigen verschiedener Körper aber verschieden schwer, fernerhin, dass in chemischen Verbindungen die Bestandtheile noch als solche enthalten sind und auch in der Verbindung discrete Räume erfüllen, dass folgerichtig chemische Verbindungen durch Aneinanderlagerung und chemische Bindung der Atome der Bestandtheile

entstehen, so erklärt sich die Unveränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung in ungezwungener Weise.

Wie schwer ein einzelnes Atom eines Körpers sei, ist natürlich direct nicht zu ermitteln und wird niemals zu ermitteln sein; man kann aber auf das Gewichtsverhältniss der Atome verschiedener Körper schliessen, wenn man das Gewichtsverhältniss kennt, in welchem sich *Ansammlungen* solcher kleinster Massentheilchen mit einander chemisch vereinigen; wenn alle Atome *eines* Körpers einander gleich und gleich schwer sind, so wird das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten ihrer Atome stehen.

Nahm man nun an, dass die *chemischen Verbindungen* durch Aneinanderlagerung der Atome der *Elemente* entstehen, so waren in ersteren natürlich *chemisch zusammengesetzte* (physikalische) *Atome* enthalten, und da alle Gründe, welche zur Annahme kleinster, discreter, physikalisch nicht mehr weiter theilbarer Massentheilchen drängten, für Elemente so gut wie für chemisch zusammengesetzte Körper gelten, so musste man schliessen, dass die zusammengesetzten Atome von *einer* Wärme- oder Kraftsphäre umhüllt, und in dieser Beziehung den Atomen der Elemente gleich seien.

Versuch, die älteren Aequivalentgewichte mit den Atomgewichten zu identificiren.

Ging man von allen diesen Voraussetzungen aus und hielt man sie für hinreichend begründet, so war es das Nächstliegende, daraus den weiteren Schluss zu ziehen, dass die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen unzerlegbaren und zerlegbaren Körper durch die Verbindungsgewichte derselben ausgedrückt werden. Die älteren Verbindungsgewichte (Aequivalente) verwandelten sich dann in die Atomgewichte und wurden auch in diesem Sinne gebraucht (*ältere atomistische Theorie*).

Dass die Körper sich nur in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen vereinigen, war durch die ältere atomistische Theorie völlig erklärt. Es vermag sich wohl ein Atom mit einem anderen Atome zu vereinigen, aber nicht $^1/_2$ oder $^1/_3$ Atom, da die Atome nicht weiter theilbar sind.

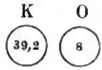
Das Gesetz der multiplen Proportionen fand in dieser Voraussetzung ebenfalls seine ganz natürliche Erklärung. Es kann sich nämlich:

1	Atom	A	an	1	Atom	B
1	„	A	„	2	„	B
1	„	A	„	3	„	B
2	„	A	„	3	„	B

lagern, nicht aber $2^1/_2$ Atom A an $4^5/_{10}$ Atome B u. s. f. Es müssen mit anderen Worten die Gewichtszahlen der sich vereinigenden Körper einfache Multipla vom Gewichte des Atoms sein.

Da ein zusammengesetztes Atom durch Aneinanderlagerung einfacher entsteht und ein zusammengesetztes Atom *mechanisch* nicht theilbar ist, so ist es klar, dass das Aequivalent (Verb.-Gew.) eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile sein *muss*.

Ein Atom Kali betrachtete man, wie nachstehende Zeichnung versinnlicht, aus einem Atom K und einem Atom O bestehend:



Es musste daher 47·2 wiegen, d. h. das Atomgewicht, Verbindungsgewicht oder Aequivalentgewicht des Kalis war 47·2 u. s. w.

Man sieht, die ältere atomistische Theorie identificirte Atomgewicht, Verbindungsgewicht und Aequivalentgewicht, allein mit Unrecht, wie wir gleich sehen werden.

Die Verbindungsgewichte sind nicht immer auch Aequivalentgewichte

Dass die Verbindungsgewichte häufig auch das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Elemente in Verbindungen gegenseitig vertreten oder ersetzen, ist richtig; so drücken die Zahlen 1 für Wasserstoff, 35·5 für Chlor, 80 für Brom, 127 für Jod nicht nur allein das Gewichtsverhältniss aus, in welchem diese Elemente sich mit einander verbinden, sondern auch dasjenige, in welchem sie sich in Verbindungen wechselseitig vertreten, es sind ihre Verbindungsgewichte, zugleich aber auch ihre Aequivalente. Ebenso sind 8, 16, 39·5, 64 die Verbindungsgewichte, gleichzeitig aber auch die Aequivalente des Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Tellurs u. s. w.

Es sind ferner 14, 31, 75 die Verbindungsgewichte des Stickstoffs, Phosphors und Arsens, und diese Gewichtsmengen sind auch äquivalent in dem Sinne, dass man, um 14 Gewthle. Stickstoff in einer Verbindung durch Phosphor zu ersetzen, von letzterem 31 Gewthle. nöthig hat etc. Allein 14 Gewthle. Stickstoff sind nicht äquivalent 1 Gewthl. Wasserstoff, 35·5 Gewthln. Chlor etc., denn um im Ammoniak: NH_3, den Stickstoff durch Chlor zu ersetzen, hat man für 14 Gewthle. Stickstoff $3 \times 35{\cdot}5 = 106{\cdot}5$ Gewthle. Chlor nöthig: ($NH_3 + 3\,Cl = 3\,HCl + N$); wirklich äquivalent sind demnach 35·5 Gewthle. Chlor und 4·66 Gewthle. Stickstoff; ebenso sind 31 Gewthle. Phosphor und 1 Gewthl. Wasserstoff ihre Verbindungsgewichte, aber es sind nicht ihre Aequivalente, denn um im Phosphorchlorür PCl_3 den Phosphor durch Wasserstoff zu ersetzen, hat man für 31 Gewthle. Phosphor 3 Gewthle. Wasserstoff nöthig. Aequivalent sind daher 1 Gewthl. Wasserstoff und 10·33 Gewthle. Phosphor.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie thatsächlich Aequivalent und Verbindungsgewicht auseinanderfallen können.

und dürfen nicht mit den Atomgewichten identificirt werden.

Dass aber die älteren Verbindungsgewichte auch nicht mit den Atomgewichten identificirt werden dürfen, sollte ebenfalls bald klar werden.

Die Bestrebungen, die Gesetzmässigkeiten der chemischen Wirkungen auch in räumlicher Beziehung zu begründen, gaben dazu die nächste Veranlassung.

Stehen die Volumgewichte in so naher Beziehung zu den Verbindungsgewichten, dass sie in der That damit zusammenfallen oder dazu

in einfachem Zahlenverhältnisse stehen, so müssen sie in derselben nahen Beziehung zu den Atomgewichten stehen, und müssen entweder diese selbst oder Multipla, keineswegs können sie aber Bruchtheile derselben sein, weil ja dies dem Begriffe des Atoms geradezu widerspräche. Diese factisch bestehende nahe Beziehung der Volumgewichte zu den Verbindungs- resp. Atomgewichten, so wie die dem Mariotte'schen Gesetze zu Grunde liegenden Erscheinungen: die gleichmässige räumliche Ausdehnung aller Gase im Verhältniss ihrer Erwärmung, ihre gleichmässige Zusammendrückbarkeit führten zu der allerdings hypothetischen aber einfachsten Annahme, dem Hauptsatze der sogenannten Volumtheorie:

Hauptsatz der Volumtheorie,

dass die Anzahl der Massentheilchen, in welche sich ein fester oder flüssiger Körper beim Uebergang in den Gaszustand auflöse, in gleichen Volumina aller Gase, unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, gleich gross sei.

in atomistischem Sinne gedeutet.

Gleiche Volumina der verschiedenen (elementaren und zusammengesetzten) Gase enthalten unter dieser Voraussetzung unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen eine gleiche Anzahl von kleinsten Massentheilchen, d. h. physikalischen Atomen.

Acceptirt man den Satz in dieser Fassung, so ist es mit der Identität der älteren Verbindungs- und der Atomgewichte zu Ende; es erscheinen nun als streng logische Folgerung die Volumgewichte als die Atomgewichte. Dann sind nicht mehr 1 und 8 die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sondern 0·5 und 8 oder 1 und 16, denn diese letzteren Gewichtsmengen erfüllen, wie wir aus der Tabelle auf S. 387 ersehen, gleiche Räume, nicht aber 1 und 8. Nicht mehr 16 und 35·5 sind die Atomgewichte des Schwefels und Chlors, sondern 32 und 35·5 oder 16 und 17·75, denn diese relativen Gewichtsmengen Schwefeldampf und Chlorgas erfüllen gleiche Räume.

Setzt man nun die Volumgewichte den Atomgewichten gleich, so drückt das räumliche Verhältniss bei der chemischen Vereinigung von Gasen oder Dämpfen, auch das gewichtliche Verhältniss der sich vereinigenden Atome aus. Zu Wasser vereinigen sich 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff, d. h. es treten zu Wasser 2 Atome (= 2 Gewthle.) Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff = 16 Gewthle.) zusammen, Wasserstoff und Chlor vereinigen sich zu gleichen Volumina, d. h. die Salzsäure besteht aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, die Formel H_3N lautet nun: im Ammoniak sind 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Stickstoff verbunden u. s. w.

Allein der Versuch, diese Betrachtung zu verallgemeinern, führte bald und zwar in Folge einer in der älteren atomistischen Theorie liegenden, nicht gerechtfertigten Identificirung der physikalischen und chemischen Atome zu so unlösbar scheinenden inneren Widersprüchen, dass man die ganze Theorie fallen liess und wieder zu den alten Verbindungsgewichten zurückkehrte, die man ausschliesslich in ihrer gewichtlichen Bedeutung benutzte. Nicht die schon weiter oben erörterte

Woran die ältere atomistische Theorie scheiterte.

volumetrische Anomalie des Phosphors und Arsens war die Hauptklippe, an der die ältere atomistische Theorie scheiterte, sondern die Volumgewichte zusammengesetzter Körper waren es. War die der älteren atomistischen Theorie zu Grunde liegende Anschauung richtig, so mussten die Volumgewichte zusammengesetzter Körper die Gewichte der zusammengesetzten Atome sein; die zusammengesetzten Atome entstehen aber nach der atomistischen Theorie durch Aneinanderlagerung einfacher Atome, und die Gewichte der zusammengesetzten Atome müssen daher gleich der Summe der Gewichte der in der Verbindung enthaltenen einfachen Atome sein.

Nun ist aber, um an einem Beispiel die Unhaltbarkeit der Identificirung von Volumgewicht und Atomgewicht bei zusammengesetzten Körpern zu zeigen, wie wir aus der Tabelle S. 378 ersehen, das Volumgewicht des Chlorwasserstoffgases 18·25 und diese Zahl würde also gleichzeitig das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms Salzsäure repräsentiren. Ein zusammengesetztes Atom Salzsäure besteht aber aus einem Wasserstoff- und aus einem Chloratom; ein Atom Chlor wiegt aber allein schon 35·5, wozu noch 1 für das Gewicht eines Wasserstoffatoms kommt, also in Summa 36·5 Gewthle.; ein zusammengesetztes Atom Chlorwasserstoffgas würde demnach nur halb so viel wiegen, als das Gewicht der beiden einfachen Atome beträgt: ein innerer Widerspruch, den wir nur dadurch beseitigen können, dass wir annehmen, das Gewicht eines zusammengesetztsn Atoms sei gleich dem doppelten Volumgewichte desselben, wodurch aber natürlich der auf gas- oder dampfförmige Elemente und Verbindungen ausgedehnte Satz, wonach in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei, seine Geltung verliert.

Die älteren Verbindungsgewichte können daher keineswegs immer mit den Atomgewichten identisch sein.

Neuere atomistische Theorie.

Neuere atomistische Theorie. Die neuere Chemie hat die Betrachtungen über das Verhältniss der Volumgewichte zu den Atomgewichten wieder aufgenommen und eine Theorie zur Geltung zu bringen gesucht, die, obgleich ebenfalls auf hypothetischer Grundlage fussend, die Inconsequenzen der älteren atomistischen Theorie glücklich vermeidet und von viel allgemeinerer Durchführbarkeit ist. Sie fusst zunächst auf einer scharfen Unterscheidung der Begriffe des physikalischen Atoms, welches sie Molekül nennt, und des chemischen Atoms, in der That zweier Begriffe, welche sich keineswegs decken und deren Verwechslung die ältere atomistische Theorie zu Falle gebracht hatte.

Sie fusst auf der Unterscheidung von physikalischen und chemischen Atomen.

Molekül.

Ein physikalisches Atom (Molekül) ist ein aus rein physikalischen Prämissen abgeleiteter Begriff, es ist ein unmessbar kleines Theilchen, welches durch physikalische Kräfte (mechanische Kraft, Wärme) nicht mehr weiter getheilt werden kann, ohne in ungleichartige Theilungsstücke zu zerfallen. Ein Molekül Zinnober z. B. ist ein unmessbar kleines Zinnobertheilchen, welches bei weiter fortgesetzten Thei-

lungsversuchen in ein Schwefel- und in ein Quecksilbertheilchen zerfällt, ein Molekül Wasserstoff ist ein unmessbar kleines Wasserstofftheilchen, welches, wenn es überhaupt noch weiter theilbar ist, Theilungsstücke geben muss, die dem Wasserstoffmolekül ungleich sind.

Chemisches Atom.

Ein chemisches Atom dagegen ist ein aus chemischen Anschauungen hervorgegangener Begriff, wir haben uns darunter ein unmessbar kleines Theilchen eines Körpers zu denken, welches nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Sinne untheilbar ist, welches für uns wenigstens auch keine ungleichartigen Theilungsstücke mehr liefern kann.

An und für sich ist es allerdings möglich, dass ein physikalisches Atom zugleich ein chemisches ist und zwar bei den sogenannten unzerlegbaren Körpern, den Elementen; aber bei den zusammengesetzten Körpern, bei den chemischen Verbindungen, ist es selbstverständlich, dass physikalisches Atom (Molekül) und chemisches Atom nicht zusammenfallen können, denn ein physikalisches Atom (Molekül) Chlorwasserstoff z. B. kann immerhin noch weiter zerfallen, in ein Chlor- und ein Wasserstoffatom: in chemische Atome.

Moleküle zusammengesetzter Körper, sind nothwendiger Weise Aggregate von Atomen.

Setzen wir nun, nachdem wir den Unterschied von beiden Arten der Atome genügend erörtert haben, für physikalisches Atom die Bezeichnung Molekül und verstehen wir unter Atom immer nur chemische Atome, so folgt aus unseren Betrachtungen: dass die Moleküle zusammengesetzter Gase, d. h. gasförmiger chemischer Verbindungen, nothwendigerweise Aggregate von Atomen sein, also unter allen Umständen mehr wie 1 Atom enthalten müssen, während diese Betrachtungen uns darüber, ob die Moleküle elementarer Gase mit ihren Atomen zusammenfallen, noch im Unsicheren lassen.

Auch bei elementaren Gasen fallen Molekül und Atom nicht nothwendig zusammen.

Halten wir aber an dem Satze fest, dass gleiche Volumina einfacher und zusammengesetzter Gase unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so gelangen wir an der Hand dieses Satzes bald zu der Schlussfolgerung, dass auch bei den elementaren Gasen die Begriffe von Molekül und Atom nicht nothwendig zusammenfallen, ja in den meisten bekannten Fällen sogar factisch auseinanderfallen. Folgendes Beispiel soll dies klar machen:

Das Productvolumen des Chlorwasserstoffgases ist, wie wir weiter oben, S. 379, entwickelt haben, = 2 Volumina. Nehmen wir nun an, die Anzahl der Moleküle in diesen 2 Vol. wäre = 1000, so sind:

2 Vol. HCl = 1000 Mol.,
1 „ HCl = 500 „

Aber auch, da gleiche Volumina elementarer und zusammengesetzter Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten,

1 Vol. H = 500 Mol.,
1 „ Cl = 500 „

Ein Molekül Chlorwasserstoff besteht aber aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, daher

1	Molekül	HCl	= 2 At.,
1	„	Wasserstoff	= 2 At.,
1	„	Chlor	= 2 At.

D. h. die Moleküle des Chlors und des Wasserstoffs bestehen aus je zwei Atomen Chlor und Wasserstoff.

Atomgewichte und Molekulargewichte.

Gehen wir zur gewichtlichen Seite der Frage über, so ist es klar, dass die Gewichte der Moleküle und Atome verschiedene Grössen darstellen müssen. Die Atomgewichte werden die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente sein, welche in ein Molekül einer Verbindung eingehen. Die kleinste Gewichtsmenge von Wasserstoff nun, welche in einem Molekül Salzsäure enthalten ist, ist 1; die kleinste Gewichtsmenge Chlor in einem Molekül Salzsäure ist 35·5; die kleinste Gewichtsmenge Sauerstoff in einem Molekül Wasser ist 16, u. s. w.; mit einem Worte: unsere Volumgewichte, die wir bei Begründung unserer neuen Formelschreibweise und zwar mit ihrem gewichtlichen und räumlichen Werthe benutzt haben, gewinnen nun eine tiefere Bedeutung, es sind die Atomgewichte im soeben entwickelten Sinne der chemischen Atome. Dass aber auch bei den elementaren Gasen die Gewichte der Moleküle und Atome verschieden sind, wenigstens bei denen, welche wir bisher kennen gelernt haben, ergiebt sich aus der beim Wasserstoff und Chlor beispielsweise aufgezeigten mehratomigen Structur derselben.

Wenn ein Wasserstoffmolekül und ein Chlormolekül je 2 Atome Wasserstoff und Chlor enthalten, so nehmen die Formeln des Wasserstoff- und Chlormoleküls folgende Gestalt an:

$$H + H = HH = 1 + 1 = 2,$$
$$Cl + Cl = ClCl = 35{\cdot}5 + 35{\cdot}5 = 71,$$

oder es sind mit Worten die Molekulargewichte gleich der Summe der Gewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome.

Unsere bisherigen, im Sinne der Volumgewichte benutzten Symbole der Elemente drücken natürlich nicht ihre Moleküle, sondern ihre Atome aus; H ist 1 Atom Wasserstoff, HH dagegen ein Molekül Wasserstoff; dagegen aber bedürfen die Formeln der Verbindungen, welche ja die Gewichte der Productvolumina ausdrücken, keinerlei Aenderung; sie sind die Formeln je eines Moleküls der Verbindung. Die Formel HCl ist die Formel eines Moleküls Chlorwasserstoffgas. Ihre frühere Bedeutung beschränkte sich auf die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen der Elemente und auf den Raum des Productvolumens; im Sinne der atomistisch-molekularen Theorie dagegen erläutert sie uns auch die atomistische Structur der Salzsäure und die zweiatomige Natur des Chlorwasserstoffmoleküls. Unsere Volumgewichts-Formeln

werden damit zu atomistischen Molekularformeln, d. h. ohne ihre frühere gewichtliche und räumliche Bedeutung einzubüssen, werden sie zugleich zum Ausdruck einer Theorie über die Natur der Materie.

Im Lichte der neueren atomistischen Theorie werden die Volumgewichtsformeln zu atomistischen Molekularformeln.

Nach dem von uns acceptirten Hauptsatze der Volumtheorie müssen nothwendigerweise die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase gleiche Räume erfüllen. Steht es demnach für uns fest, dass das Volumen eines Moleküls Chlorwasserstoffgas nach der von uns für volumetrische Verhältnisse benutzten Volumeinheit zwei Volumina beträgt, d. h. doppelt so gross ist, wie jenes eines Atoms Wasserstoff, so müssen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase auf denselben Raum bezogen werden.

Die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome einfacher und der Moleküle einfacher und zusammengesetzter Gase bringen nachstehende Tabellen zur Uebersicht:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente.

Elemente	Atomgewichte	Dazu gehörige Volumina	Volumgewichte	Dazu gehörige Volumina	Molekulargewichte	Dazu gehörige Volumina
Wasserstoff	1	H	1	H	2	HH
Chlor . .	35·5	Cl	35·5	Cl	71	Cl Cl
Sauerstoff	16	Θ	16	Θ	32	Θ Θ
Stickstoff .	14	N	14	N	28	N N
Phosphor .	31	P (Dreieck)	62	PP	124	PPPP
Arsen . .	75	As (Dreieck)	150	AsAs	300	AsAsAsAs

Molekulargewichte einfacher und zusammengesetzter Gase.

Molekulargewichte und dazu gehörige Räume einfacher und zusammengesetzter Gase.

Elemente und Verbindungen	Molekulargewichte	Dazu gehörige Volumina
Wasserstoff	2	H H
Chlor	71	Cl Cl
Sauerstoff.	32	$\Theta\Theta$
Stickstoff.	28	N N
Phosphor	124	P P P P
Chlorwasserstoff . . .	36·5	H Cl
Wasser.	18	$H_2\Theta$
Ammoniak	17	H_3N
Phosphorwasserstoff. .	34	H_3P

Zur ersten Tabelle ist zu bemerken, dass die Atomgewichte mit den neueren Verbindungsgewichten der Tabelle auf S. 387 zusammenfallen, sowie dass diese Atomgewichte, wie übrigens auch schon aus der Tabelle S. 378 sich ergiebt, mit Ausnahme des Phosphors gleichzeitig die Volumgewichte sind; das Atomgewicht des Phosphors dagegen ist das eines halben Volumens; ein Volum Phosphor enthält daher zwei Atome. Wir wissen übrigens bereits aus früheren Betrachtungen, dass sich Brom und Jod ebenso genau ihrem Prototyp Chlor anschliessen, wie Schwefel und Selen dem Sauerstoff, dass endlich auch, hypothetisch wenigstens, Volumgewicht und Atomgewicht bei Kohlenstoff und Silicium zusammenfallen, während das Arsen dasselbe anomale Volumverhältniss zeigt, wie der Phosphor. Hieraus folgt, dass die Structur des Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Kohlenstoff- und Siliciummoleküls eine zweiatomige ist, dass dagegen in einem Molekül Phosphor und Arsen vier Atome enthalten sind.

Aus der zweiten Tabelle ergiebt sich, dass die Moleküle von Elementargasen ebenso, wie jene zusammengesetzter Gase gleiche Räume erfüllen, und zwar durch zwei Volumina repräsentirt sind, zugleich aber, dass die Moleküle zusammengesetzter Gase dadurch entstehen, dass sich bei der Vereinigung die Moleküle der Elementargase in ihre Atome spalten. Das Molekül Wasserstoff enthält 2 Atome, von diesen beiden Atomen ist aber im Salzsäuremolekül nur eines enthalten, und genau dasselbe gilt vom Chlor u. s. w.

Nach diesen Betrachtungen können wir Atom und Molekül im gewichtlichen Sinne in folgender Weise definiren:

Definition von Atom und Molekül in gewichtlichem Sinne.

Atom ist das Minimalgewicht eines Elementes, welches in eine chemische Verbindung einzutreten vermag. **Molekül** das Minimalgewicht eines Elementes, oder einer Verbindung, welches in freiem Zustande existiren kann.

Die Moleküle erscheinen gewissermaassen als Verbindungen gleichartiger oder ungleichartiger Atome; ungleichartiger bei zusammengesetzten Gasen, gleichartiger bei den Elementargasen. Es ist nun allerdings begreiflich, dass auf den ersten Blick die Annahme, es könne zwischen zwei gleichartigen Atomen eine chemische Anziehung stattfinden, etwas Widerstrebendes hat, denn die Affinität war uns bisher ausschliesslich eine Kraft der Anziehung zwischen ungleichartigen Körpern. Aber dennoch kann die Kraft, welche die zwei Atome im Wasserstoffmolekül zusammenhält, keine physikalische Kraft sein, denn ein Molekül Wasserstoff ist ja eben ein physikalisches Atom, d. h. ein auf physikalischem Wege nicht weiter theilbares Theilchen, es muss eine chemische Anziehung angenommen werden, welche die Atome in den Molekülen elementarer Gase zusammenhält, die wir uns aber allerdings nicht so mächtig zu denken nöthig haben, wie die zwischen ungleichartigen Atomen sich geltend machende. Lange bevor die atomistisch-molekulare Theorie geboren war, hatte man von verschiedenen Seiten und von verschiedenen Gesichtspunkten aus ähnliche Ansichten, allerdings ziemlich unvermittelt ausgesprochen; die Allotropie überhaupt, namentlich aber die verschiedenen Modificationen des Sauerstoffs (Ozon, gewöhnlicher Sauerstoff) gaben dazu mehrfachen Anstoss.

Die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen der Atome derselben, giebt die befriedigendste Erklärung für die Erscheinungen des status nascendi.

Wir heben hier besonders hervor, dass die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen von Atomen derselben, die einfachste und befriedigendste Erklärung für die auffallenden Erscheinungen des *status nascendi* in sich schliesst. Die Thatsache, dass Sauerstoff, Wasserstoff und andere Elemente im sogenannten freien Zustande im Allgemeinen nur schwache Affinitäten zeigen, während sie im *status nascendi* so sehr viel leichter Verbindungen eingehen, findet ihre vollkommene Erklärung, wenn wir annehmen, die Elemente im freien Zustande enthielten ihre Atome zu Molekülen verbunden, im *status nascendi* dagegen seien diese Atome isolirt. In ersterem Falle ist, bevor ein Atom

eine neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Moleküle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hinderniss zu besiegen, die Atome bringen ihre ganzen freien Affinitäten mit.

In der organischen Chemie werden wir mancherlei Thatsachen kennen lernen, welche ebenfalls in der atomistischen Structur der Moleküle des Wasserstoffs, Chlors u. s. w. ihre ungezwungenste Erklärung finden.

Molekularformelgleichungen.

Die Annahme eines Unterschiedes zwischen Molekül und Atom, zwischen Molekulargewicht und Atomgewicht bedingt consequenter Weise eine andere Art von Formelgleichungen.

Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure, welche wir früher durch die atomistische Formelgleichung:

$$H + Cl = HCl$$

ausgedrückt haben, verwandelt sich nach molekularer Ausdrucksweise in die Gleichung:

$$HH + ClCl = HCl + HCl.$$

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser gewinnt nun folgenden Formelausdruck:

$$HH + HH + \Theta\Theta = H_2\Theta + H_2\Theta.$$

Die Zersetzungen des Wassers und des Ammoniaks durch Chlor werden durch nachstehende zusammengezogene molekulare Formelgleichungen repräsentirt:

$$2(H_2\Theta) + 2(ClCl) = 4(HCl) + \Theta\Theta,$$
$$2(H_3N) + 3(ClCl) = 6(HCl) + NN.$$

Die Molekulargewichte unserer bisher ausschliesslich betrachteten Elemente sind die doppelten Volumgewichte derselben; die Molekulargewichte ihrer wechselseitigen chemischen Verbindungen sind die Gewichte ihrer Productvolumina, oder was dasselbe ist, die Summe der Gewichte der in einem Moleküle derselben vereinigten Atome. Dies ist in der That die Regel, allein diese Regel ist nicht ohne Ausnahme; ein näheres Studium zweier Metalle: des Quecksilbers und des Cadmiums, führt uns nämlich zu dem Schlusse, dass bei diesen Elementen, was durch unsere oben gegebene Definition auch gar nicht ausgeschlossen ist, die Begriffe von chemischem Atom und Molekül zusammenfallen. So wie Phosphor und Arsen, so verhalten sich auch Quecksilber und Cadmium räumlich anomal, aber nach der entgegengesetzten Seite. Während nämlich bei Phosphor und Arsen ihre Atomgewichte nur ihre halben Volumgewichte darstellen, sind die Atomgewichte des Quecksilbers und Cadmiums ihre doppelten Volumgewichte, ihre Atome sind räumlich und gewichtlich zugleich ihre Moleküle; der dem Quecksilber- und Cadmiumatom zugehörige Raum ist der den Molekülen zukommende, nach unserer für räumliche Verhältnisse gewählten Volumeneinheit gleich 2 Volumina, wie nachstehendes Schema veranschaulicht:

Element.	Atom.	Molekül.
Wasserstoff	H	H H
Phosphor	P	P P P P
Arsen	As	AsAsAsAs
Quecksilber	Hg	Hg
Cadmium	Cd	Cd

Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse des Molekulargewichts.

Unter 14 Elementen, deren Molekulargewichte auf directem oder indirectem Wege bestimmt wurden, sind es zwar nur 4, bei welchen sich die normale zweiatomige Structur des Moleküls nicht wiederfindet; aber wenn man in Rechnung zieht, dass auch bei den noch übrigen 10 Elementen das Molekulargewicht keineswegs mit gleicher Sicherheit bestimmt ist, so wird man zugeben müssen, dass unsere Kenntnisse von den Molekulargewichten noch sehr lückenhafte sind.

Schwierigkeit der Bestimmung des Atomgewichts derjenigen Elemente, deren Dampfdichte nicht direct bestimmt werden kann.

Es ist nämlich vor Allem die Schwierigkeit, das Atomgewicht derjenigen Elemente zu ermitteln, deren Dampfdichte, d. h. deren Volumgewicht, ihrer Feuerbeständigkeit oder Schwerflüchtigkeit halber, nicht direct bestimmt werden kann, welche auch die Bestimmung der Molekulargewichte geradezu unmöglich, oder doch jedenfalls unsicher macht.

In solchen Fällen müssen wir zur Ermitfelung des Atomgewichtes indirecte Methoden einschlagen; die am gewöhnlichsten zur Anwendung kommenden sind folgende:

Indirecte Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte.

1) Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen der fraglichen Elemente mit Wasserstoff und mit Chlor, und Gewichtsbestimmung der in dem normalen Productvolumen (= 2 Vol.) enthaltenen Menge des nicht- oder schwerflüchtigen Elementes, wobei in der Regel vorausgesetzt wird, dass diese Gewichtsmenge einem Atom entspricht, was allerdings immer die einfachste, aber durchaus nicht die einzig mögliche Annahme ist. Auf diesem Wege sind z. B. die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Siliciums bestimmt.

2) Analogien der Zusammensetzung und Zersetzungen, wobei zunächst wieder die Regel gilt, bei der Construction der Moleküle die Elemente in der kleinsten Anzahl von Atomen zusammentreten zu lassen, welche mit der durch die Gewichtsanalyse ermittelten Zusammensetzung der Verbindungen vereinbar ist.

3) Anwendung physikalischer Hülfsmittel, wie die specifische Wärme der fraglichen Elemente, Krystallform, Isomorphie u. a. m.

Ist aber auch das Atomgewicht eines Elementes direct mit Sicherheit, oder indirect mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit bestimmt, so bleiben wir doch über sein Molekulargewicht insofern im Zweifel, als wir von vornherein nicht wissen können, ob die Construction seines Moleküls eine normale, d. h. zweiatomige wie beim Wasserstoff, ob sie eine vieratomige, wie beim Phosphor oder Arsen, ob sie eine einatomige, wie beim Quecksilber und Cadmium sei, und ob endlich noch weitere bisher noch nicht nachgewiesene anomale Verhältnisse dabei zur Geltung kommen.

Bei dieser Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse der Molekulargewichte ist es natürlich nicht möglich, die molekulare Ausdrucksweise consequent durchzuführen; man beschränkt sich daher in der Regel darauf, die Formeln von Verbindungen als atomistische Molekularformeln zu schreiben, was mit unserer früher entwickelten volumgewichtlichen chemischen Zeichensprache völlig übereinstimmt, während man für Formelgleichungen, bei welchen Elemente als Glieder fungiren, die atomistische Schreibweise beibehält. Dass dadurch die Zweckmässigkeit, sich in bestimmten Einzelfällen der molekularen Schreibweise zu bedienen, nicht geleugnet wird, versteht sich von selbst.

Von besonderem Interesse sind die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten. Dieselben geben uns ein sehr schätzbares Hülfsmittel zur Feststellung der letzteren, welches, wenn das dabei zu Tage tretende Gesetz nicht wieder zu viele Ausnahmen ergäbe, an Werth alle übrigen übertreffen würde, aber auch so, bei nur beschränkter Geltung, uns wichtige Dienste leistet.

Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten.

Specifische Wärme.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. 1 Kilogramm Wasser von 0^0 bis auf 100^0 zu erwärmen, braucht man eine viel grössere Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Quecksilber von 0^0 auf 100^0 zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper (1 Kilogramm, 1 Gramm etc.) um 1^0, oder von 0^0 auf 100^0 u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität. Gewöhnlich

setzt man die specifische Wärme eines Kilogramms Wasser = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 Kilogramm Wasser nöthig hat, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden. Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0·111, so heisst das, wenn 1 Kilogr. Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 Kilogramm Eisen nur 0·111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0·032, des Schwefels 0·2026 u. s. w.

Vergleicht man nun die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die durch die älteren S. 57 verzeichneten Verbindungs- oder Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente (und des Quecksilbers, starr und flüssig) um einen Grad, oder um eine gegebene Anzahl von Graden zu erwärmen, so ergiebt sich, dass im Allgemeinen ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität um so kleiner ist, je grösser ihr Verbindungsgewicht und umgekehrt. Verhält sich dies so, so muss das Product aus dem Verbindungsgewichte und der specifischen Wärme gleich oder wenigstens annähernd gleich sein.

Setzt man die Menge Wärme, welche 1 Kilogramm Wasser braucht, um um 1° C. erwärmt zu werden, = 1, so ist die zu gleicher Erwärmung für 1 Kilogramm Blei nöthige Wärmemenge 0·0314

für Schwefel 0·2026

„ Selen 0·0762

Wenn nun ein Gewichtstheil dieser Elemente die angegebenen Mengen Wärme nöthig hat, so ermittelt man die Wärmemengen, welche das Verbindungsgewicht dieser Körper erfordert, um gleich erwärmt zu werden, durch folgende Ansätze:

1	:	0·0314 =	103·5 :	x = 3·25
Blei		specif. Wärme	Verb.-Gew.	
1	:	0·2026 =	16 :	x = 3·24
Schwefel		specif. Wärme	Verb.-Gew.	
1	:	0·0762 =	39·7 :	x = 3·03
Selen		specif. Wärme	Verb.-Gew.	

Man erhält sonach die Wärmemengen, welche nöthig sind, um sogenannte äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen um gleich viele Grade zu erwärmen, durch Multiplication ihrer Verbindungsgewichte mit ihrer specifischen Wärme.

Hierbei zeigt es sich, dass sich die specifischen Wärmen verschiedener fester Elemente ihren Verbindungsgewichten umgekehrt proportional verhalten.

Die specifische Wärme vieler Elemente verhält sich ihren Verbindungsgewichten umgekehrt proportional.

Das Product aus ihrer specifischen Wärme und ihrem Verbindungsgewichte ist sonach annähernd gleich. Dieses trifft zu bei den nachstehenden Elementen.

Elemente	Specifische Wärme	Verbindungsgewicht	Product aus beiden
Aluminium	0·2143	13·7	2·94
Blei	0·0314	103·5	3·25
Cadmium	0·0567	56	3·18
Eisen	0·1138	28	3·19
Iridium	0·0326	98·7	3·21
Kobalt	0·1070	29·5	3·15
Kupfer	0·0952	31·7	3·02
Magnesium	0·2499	12	3·00
Mangan	0·1217	27·5	3·35
Molybdän	0·0722	48	3·47
Nickel	0·1086	29	3·15
Osmium	0·0311	99·7	3·10
Palladium	0·0593	53·5	3·17
Platin	0·0324	98·7	3·20
Quecksilber	0·032	100	3·20
Rhodium	0·0580	52·1	3·03
Schwefel	0·2026	16	3·24
Selen	0·0762	39·7	3·03
Tellur	0·0474	64	3·03
Wolfram	0·0334	92	3·07
Zink	0·0956	32·6	3·12
Zinn	0·0562	59	3·31

Aber diese Regelmässigkeit findet sich nicht bei allen Elementen wieder, wenn wir als Verbindungsgewichte die in der Tabelle S. 57 zusammengestellten annehmen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Elemente	Specifische Wärme	Verbindungsgewicht	Product aus beiden
Antimon	0·0508	122	6·19
Arsen	0·0814	75	6·10
Brom (starr)	0·0843	80	6·74
Gold	0·0324	196·7	6·37
Jod	0·0541	127	6·87
Kalium	0·1655	39	6·45
Lithium	0·9408	7	6·59
Natrium	0·2934	23	6·74
Phosphor	0·1887	31	5·85
Silber	0·0570	108	6·16
Thallium	0·0336	204	6·86
Wismuth	0·0308	210	6·46

Man sieht, das Product ist hier ein anderes, wie in den obigen Beispielen. Betrachtet man es aber näher, so findet man, dass es doppelt so gross ist, oder mit anderen Worten, dass die Wärme, welche den Verbindungsgewichten entsprechende Gewichtsmengen der letzteren Elemente brauchen, um um eine gleiche Anzahl Grade erwärmt zu werden, doppelt so gross ist. Also auch hier zeigt sich, trotz der Abweichung eine gewisse Regelmässigkeit, und ein einfaches Verhältniss, welches sich folgendermaassen ausdrücken lässt: den älteren Verbindungsgewichten entsprechende Gewichtsmengen verschiedener Elemente bedürfen zu gleicher Erwärmung entweder gleich grosser Wärmemengen, oder doch solcher, welche zu einander in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Thermisch Aequivalente.

Auf diese Regelmässigkeit gestützt, hat man thermische Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen fester Elemente genannt, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen. In der weiter oben angeführten Tabelle fallen die chemischen Verbindungsgewichte mit den thermischen Aequivalenten genau zusammen, das Product aus specifischem Gewicht und specifischer Wärme ist bei ihnen gleich. In der letzten Tabelle dagegen fallen sie nicht zusammen, sie stehen aber dazu in einem einfachen Verhältnisse; da nämlich die chemischen Aequivalente oder Verbindungsgewichte der hier genannten Körper doppelt so viel Wärme aufnehmen, so wird die halbe Gewichtsmenge ihres Verbindungsgewichts: ein halbes Verbindungsgewicht derselben, ebenso viel Wärme aufnehmen, wie bei den übrigen Elementen ein ganzes, oder ihre thermischen Aequivalente werden halb so gross sein, wie ihre chemischen Verbindungsgewichte.

Betrachten wir uns aber die beiden oben gegebenen Tabellen etwas näher, so finden wir, dass von den in der zweiten Tabelle verzeichneten Elementen, bei welchen das Product aus specifischer Wärme und Verbindungsgewicht etwa gleich 6·0 bis 6·6 ist, die älteren Verbindungsgewichte entweder durch directe Volumgewichtsbestimmung: wie bei Brom, Jod, Phosphor, Arsen, oder durch die von uns angedeuteten indirecten Methoden als ihre Atomgewichte erkannt wurden, während unter den Elementen der ersten Tabelle, wo das Product aus älterem Verbindungsgewicht und specifischer Wärme nur halb so gross ist, sich Schwefel, Selen, Tellur, Quecksilber und Cadmium befinden, also Elemente, deren Atomgewichte wir aus sehr gewichtigen, zum Theil zwingenden, weil aus Dampfdichtebestimmungen abgeleiteten Gründen, nun doppelt so gross annehmen, wie ihre älteren Verbindungsgewichte. Da nun auch für die übrigen Elemente der Tabelle, theils aus physikalischen, theils aus chemischen Gründen dasselbe gilt, und ihre Atomgewichte doppelt so gross wie ihre älteren Verbindungsgewichte angenommen werden, so erhalten wir durch Multiplication ihrer specifischen Wärme mit der so verdoppelten Gewichtszahl der zweiten Columne, ein mit dem der zweiten Tabelle identisches Product, und können nun die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten in folgendem Satze zusammenfassen:

Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Die durch die (neueren) Atomgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente bedürfen, um von einer gegebenen Temperatur auf eine andere gebracht zu werden, gleicher Wärmemengen. Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Auch dieses Gesetz erleidet seine Beschränkungen.

Die Regelmässigkeit, welche sich in Beziehung auf Atomgewicht und specifische Wärme der Elemente zeigt, ist eine nur annähernde, wie sich dies aus den auch nur annähernd gleichen Producten ergiebt; der Grund liegt darin, weil die specifische Wärme unter verschiedenen Umständen bestimmt, nicht genau gleiche Werthe giebt, und namentlich von der Temperatur in viel höherem Grade influirt wird, als man von vornherein für möglich hielt. Dies gilt ganz besonders für den Kohlenstoff, welcher sich dem Gesetze gegenüber ganz anomal verhält, und dessen specifische Wärme sich verdreifacht, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt. Aber auch in seiner Beschränkung ist und bleibt das Gesetz ein werthvolles Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. Wenn wir auf anderen indirecten Wegen für gewisse Elemente zur Annahme eines Atomgewichts gekommen sind, und es steht mit dieser Annahme die specifische Wärme derselben in Uebereinstimmung, so gewinnt sie dadurch eine sehr gewichtige Stütze, während im entgegengesetzten Falle der Werth der sonstigen Gründe sehr beeinträchtigt würde. Die grosse Analogie der Tellurverbindungen mit jenen des Schwefels und Selens spricht jedenfalls für das Atomgewicht 129 für Tellur; da nun aber auch die specifische Wärme desselben damit in Uebereinstimmung ist, so müssen wir in letzterer eine Bestätigung unserer, aus den Analogien

abgeleiteten Voraussetzungen sehen. Ebenso sind die Atomgewichte des Kaliums und Natriums, aus chemischen Prämissen erschlossen, auf physikalischem Wege durch die Bestimmung der specifischen Wärme dieser Elemente ausser Zweifel gestellt.

Werthigkeit der Elementaratome.

Die neuere Chemie hat ihre Aufmerksamkeit auch der thatsächlich sehr verschiedenen „Bindekraft" der Atome der Elemente zugewendet, und hieraus den Begriff der „Werthigkeit oder Valenz" (auch wohl kakophonischer „Atomigkeit") der Elementaratome entwickelt.

Zur Erläuterung dieses Begriffs sind nachstehende Diagramme, welche uns, nach A. W. Hofmann's Vorgange, die molekulare und atomistische Construction unserer vielfach benutzten typischen Wasserstoffverbindungen versinnlichen, vortrefflich geeignet.

Product-Volume. (Moleküle.)		Volumeinheiten. (Atome.)					
$HCl = 36{\cdot}5$	=	Cl 35·5	+	H			
$H_2Θ = 18$	=	Θ 16	+	H	H		
$NH_3 = 17$	=	N 14	+	H	H	H	
$ЄH_4 = 16$	=	Є 12	+	H	H	H	H

Wir ersehen aus diesen Darstellungen zunächst die sehr verschiedene Anzahl von Wasserstoffatomen, welche mit je einem Atome Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sich zu dem Moleküle der Salzsäure, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases vereinigen; wir ersehen daraus weiterhin, dass gerade das schwerste Atom ($Cl = 35{\cdot}5$) sich mit der geringsten Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich mit 1 Atom vereinigt, während die anderen drei, in dem Maasse wie sie leichter werden, mit einer grösseren Anzahl, nämlich mit 2, 3 und 4 Atomen Wasserstoff in Verbindung treten. Nun aber kennen wir ausser der Salzsäure keine andere Verbindung des Chlors mit Wasserstoff; 1 Chloratom vermag daher, wie es scheint, nicht mehr wie 1 Atom Wasserstoff zu binden. Wir kennen ferner keine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, welche auf 1 Atom Sauerstoff mehr als 2 Atome Wasserstoff enthielte, keine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, welche auf 1 Atom Stickstoff mehr als 3, keine Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, welche auf 1 Atom Kohlenstoff mehr als 4 Atome Wasserstoff enthielte. Wir sagen daher, die

Bindekraft des Chloratoms = 35·5 sei durch die Bindung eines Wasserstoffatoms erschöpft, während die Bindekraft von 1 Sauerstoffatom = 16 hinreicht, um zwei Wasserstoffatome anzuziehen, und jene des Stickstoffatoms = 14 und des Kohlenstoffatoms = 12 im Stande ist, je drei und vier Wasserstoffatome an sich zu fesseln.

Molekülbildende und atombindende Minimalgewichte.

Messen wir daher die Bindekraft der verschiedenen Elementaratome an ihren als „gesättigt" anzusehenden Wasserstoffverbindungen, so kommen wir zur Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten, welche A. W. Hofmann als molekülbildende und atombindende Minimalgewichte der Elemente bezeichnet.

Die molekülbildenden Gewichte fallen mit den Atomgewichten zusammen, es sind die Gewichte Cl, Θ, N, Ɵ u. s. w., welche zur Bildung eines Moleküls ihrer Verbindungen erforderlich sind; die atombindenden Gewichte dagegen sind die Gewichtsmengen, welche zur Bindung je eines Atoms Wasserstoff von den verschiedenen Elementen erforderlich sind. Benutzen wir, um über den Unterschied beider Arten von Minimalgewichten ins Klare zu kommen, nachstehende A. W. Hofmann entlehnte Tabelle:

Element		Minimalgewicht		Verhältniss der in Spalte 3 und Spalte 4 verzeichneten Werthe
Name 1.	Symbol 2.	Molekülbildendes 3.	Atombindendes 4.	5.
Wasserstoff	H	1	1	$\frac{1}{1} = 1$
Chlor	Cl	35·5	35·5	$\frac{35{\cdot}5}{35{\cdot}5} = 1$
Sauerstoff	Θ	16	8	$\frac{16}{8} = 2$
Stickstoff	N	14	4·66	$\frac{14}{4{\cdot}66} = 3$
Kohlenstoff	Ɵ	12	3	$\frac{12}{3} = 4$

Die geringste Gewichtsmenge Wasserstoff, welche nöthig ist, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, ist 1 Gewichtstheil Wasserstoff und die geringste Gewichtsmenge Chlor, die in einem Molekül einer Chlorverbindung enthalten sein kann, ist 35·5; aber 35·5 Gewichtstheile sind zugleich die ein Atom Wasserstoff bindende Menge von Chlor; atombindendes und molekülbildendes Minimalgewicht fallen demnach hier zusammen. Anders aber beim Sauerstoff. Das molekül-

bildende Minimalgewicht desselben finden wir in der dritten Spalte unserer Tabelle mit 16 bezeichnet, das atombindende dagegen in der vierten Spalte mit 8. In der That sind, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, mindestens 16 Gewichtstheile Sauerstoff nöthig; da aber diese 16 Gewichtstheile Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff zu binden vermögen, so sind zur Bindung von je einem Wasserstoffatom 8 Gewichtstheile Sauerstoff hinreichend, oder mit anderen Worten: von den zwei im Wasser enthaltenen Wasserstoffatomen ist jedes durch 8 Gewichtstheile Sauerstoff in seiner Stellung fixirt; 8 ist die geringste Gewichtsmenge Sauerstoff, welche zur Bindung eines Normalatoms erforderlich ist. Aus der Tabelle und zwar aus Spalte 3 und 4 ersehen wir ferner, dass molekülbildendes und atombindendes Minimalgewicht des Stickstoffs durch die Zahlen 14 und 4·66 repräsentirt werden, in der That ist 14 die geringste Gewichtsmenge Stickstoff, welche sich an der Bildung eines Moleküls betheiligt, und deren Bindekraft durch die Bindung von drei Normalatomen (Wasserstoff, Chlor) erschöpft ist; es ist daher bei der Bindung je eines Normalatoms $^1/_3$ des Gesammtwerthes von 14 d. h. 4·66 betheiligt.

Fassen wir das letzte Element in unserer Tabelle: den Kohlenstoff, ins Auge, so finden wir, dass sein Atomgewicht, oder das kleinste Gewicht, welches sich an der Bildung eines Moleküls betheiligt, 12 ist; während die kleinste Gewichtsmenge, welche zur Bindung eines Normalatoms ausreicht, 3 beträgt. 12 Gewichtstheile Kohlenstoff fixiren aber im Grubengase nicht weniger als 4 Gewichtstheile, demnach vier Atome Wasserstoff, zur Fixirung von einem Atom Wasserstoff sind mithin $\frac{12}{4} = 3$ Gewichtstheile Kohlenstoff erforderlich.

Wir haben demnach Elemente, von denen ein Atom ein Atom Wasserstoff, solche, von denen ein Atom zwei Atome Wasserstoff, solche, von denen ein Atom drei Atome Wasserstoff und solche endlich, von denen ein Atom vier Atome Wasserstoff, oder eines anderen Normalatoms zu binden vermag, und definiren nun die Werthigkeit oder Valenz der Elementaratome als ihre atombindende Kraft mit ihrem soeben entwickelten gewichtlichen Werthe. Einwerthig oder auch einatomig (monaffin) nennen wir solche Elementaratome, welche 1 Normalatom zu fixiren vermögen, zweiwerthige, zweiatomige (diaffine), dreiwerthige, dreiatomige (triaffine) und vierwerthige, vieratomige (tetraffine), solche, die je 2, 3 und 4 Normalatome zu binden im Stande sind. Ein- und mehrwerthige Elemente

So wie uns Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff schon in mehrfacher Beziehung die Prototypen einzelner Gruppen von Elementen waren, deren Glieder in ihren chemischen Beziehungen sich diesen Prototypen aufs Engste anschlossen, so finden wir auch die Einwerthigkeit des Chlors bei seinen Brüdern: dem Brom und Jod (wahrscheinlich auch dem Fluor), wieder; dem zweiwerthigen Sauerstoff gesellen sich als

ebenfalls zweiwerthig Schwefel, Selen und Tellur bei; dem dreiwerthigen Stickstoff ordnen sich die dreiwerthigen Elemente Phosphor, Arsen und Antimon unter; dem vierwerthigen Kohlenstoff stellt sich das ebenfalls vierwerthige Silicium zur Seite.

Bezeichnung der Werthigkeit der Elemente.

Es erscheint zweckmässig, die Symbole der Elemente mit einem ihre Werthigkeit anzeigenden Zeichen zu versehen. Hierzu eignen sich die in der fünften Spalte obiger Tabelle gegebenen Quotienten. In diesen Werthen besitzen wir eben so viele Coëfficienten, welche andeuten, wie viel Normalatome das Atom eines Elementes zu fixiren im Stande ist. Man ist übereingekommen, diese Werthe gleichsam als Exponenten den Symbolen an der rechten Seite derselben und oben, entweder in römischen Ziffern, oder in Verticalstrichen beizufügen und daher zu schreiben:

Cl^{I} oder Cl', Θ^{II} oder Θ'', N^{III} oder N''' und endlich
Ɵ^{IV} oder Ɵ$''''$.

Jeder Strich oder jede I bedeutet in dieser Zeichensprache ein atombindendes Minimalgewicht, oder wie man auch wohl sagt: eine Verwandtschaftseinheit (Affinität), also I bei Chlor 35·5 Gewichtstheile, I + I beim Sauerstoff 8 + 8, d. h. zwei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I beim Stickstoff 4·66 + 4·66 + 4·66, d. h. drei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I + I = IV beim Kohlenstoff 3 + 3 + 3 + 3, d. h. vier Verwandtschaftseinheiten, zugleich aber besagt Cl^{I}, Br^{I}, J^{I}, dass diese Elemente 1 Normalatom zu binden vermögen, Θ^{II}, S^{II}, Se^{II}, Te^{II} bezeichnet die Fähigkeit dieser Atome, 2 Normalatome zu binden, N^{III}, P^{III}, As^{III}, Sb^{III} lässt diese Elemente als solche erkennen, deren Atome drei Normalatome fixiren, und Ɵ^{IV}, Si^{IV}, Ti^{IV} endlich lassen sie als vierwerthige, tetraffine mit vier Verwandtschaftseinheiten begabte, d. h. 4 Normalatome bindende erkennen.

Bei der Bestimmung der Werthigkeit wird der Wasserstoff als Einheit oder Normalatom angenommen.

Dabei dürfen wir aber niemals vergessen, dass wir auch bei dieser weiteren Ausbildung unserer Zeichensprache von einer conventionellen Einheit ausgingen. So wie der Wasserstoff uns als Einheit unserer älteren Verbindungsgewichte, unserer Volumgewichte und Atomgewichte dienen musste, so ist er auch bezüglich der Werthigkeit der Elemente das Maass, womit wir dieselbe messen, er ist auch hier das Normalelement und dasjenige Atom, aus dessen Verbindungen die Lehre von der Werthigkeit überhaupt erst entwickelt wurde.

Die ungleiche Werthigkeit der Elemente giebt sich auch bei chemischen Umsetzungen zu erkennen.

Aber nicht allein bei der chemischen Synthese giebt sich die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome zu erkennen, sondern eben so deutlich bei chemischen Umsetzungen, bei der Ersetzung eines Atoms einer Verbindung durch ein drittes. Die ungleiche Werthigkeit wird dann durch die ungleiche Anzahl von Atomen der zersetzenden Elemente gemessen.

Dies wird sofort durch die untenstehenden, die Zersetzung des Jodwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases durch Chlor atomistisch ausdrückenden Formelgleichungen klar:

$$\text{Jodwasserstoff} \;.\; HJ' + Cl' = HCl' + J',$$

$$\text{Wasser} \;.\;.\;.\;.\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta'' + \begin{matrix} Cl' \\ Cl' \end{matrix} = \begin{matrix} HCl' \\ HCl' \end{matrix} + \Theta'',$$

$$\text{Ammoniak} \;.\;.\; \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N''' + \begin{matrix} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{matrix} = \begin{matrix} HCl' \\ HCl' \\ HCl' \end{matrix} + N''',$$

$$\text{Grubengas} \;.\;.\; \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^{iv} + \begin{matrix} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{matrix} = \begin{matrix} HCl' \\ HCl' \\ HCl' \\ HCl' \end{matrix} + \text{Ɵ}^{iv}.$$

Ein einwerthiges Atom wird demnach durch ein einwerthiges, ein zweiwerthiges durch zwei einwerthige, ein dreiwerthiges durch drei einwerthige, ein vierwerthiges durch vier einwerthige in Verbindungen ausgetrieben, oder wie man auch wohl sagt, ersetzt. Einem zweiwerthigen Atome sind demnach 2 einwerthige, einem dreiwerthigen 3 einwerthige, einem vierwerthigen 4 einwerthige Atome äquivalent.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Die Werthigkeit der Elementaratome wird gemessen durch das Maximum von Normalatomen, welche ein Atom derselben zu binden vermag. Der Ausdruck: der Sauerstoff sei zweiwerthig, sagt nur, dass mit der Bindung von 2 Wasserstoffatomen oder anderen einwerthigen Atomen die Bindekraft desselben erschöpft sei. Allein es ist eine völlig berechtigte Frage, ob neben Verbindungen, in welchen die Bindekräfte der Elementaratome sich wirklich gegenseitig ausgeglichen haben, auch solche existiren können, in welchen dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung giebt uns sofort die Antwort auf diese Frage. Wenn sich die Elemente nur in denjenigen Verhältnissen mit einander verbinden könnten, welche ihrer Werthigkeit entsprechen, so liesse sich zwischen je zwei Elementen immer nur eine einzige Verbindung denken. Das Gesetz der multiplen Proportion belehrt uns aber eines Besseren.

In diesem Sinne unterscheidet die Theorie gesättigte und ungesättigte Verbindungen und versteht unter gesättigten Verbindungen solche, bei welchen sich die Bindekräfte der zusammensetzenden Atome gegenseitig ausgeglichen haben; unter ungesättigten Verbindungen solche, bei welchen mehrwerthige Atome eine geringere Anzahl von Atomen fixirt haben, als ihrer Werthigkeit entspricht.

Von diesem Standpunkte aus wären $H\Theta''$, H_2N''', HN''' ungesättigte Verbindungen, die man allerdings nicht kennt; dagegen sind zahlreiche ähnliche Verbindungen bekannt, so das Kohlenoxyd, $\text{Ɵ}''''\Theta''$, in welchem von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs durch das zweiwerthige Sauerstoffatom nur zwei befriedigt sind; daraus liesse sich die Neigung des Kohlenoxydes erklären, durch Bindung eines weiteren Sauerstoffatoms oder zweier Chloratome in die gesättigten Verbindungen: $\text{Ɵ}''''\Theta_2''$ (Kohlensäure) und $\text{Ɵ}''''\Theta''Cl_2'$ (Chlorkohlenoxyd) überzu-

gehen. In gleicher Weise ist $\mathrm{C}''''\mathrm{N}'''$ (Cyan) eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung. In letzterer Verbindung sind von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur drei durch das dreiwerthige Stickstoffatom gebunden, während in den Verbindungen $\mathrm{C}''''\mathrm{N}'''\mathrm{H}'$ (Cyanwasserstoff) und $\mathrm{C}''''\mathrm{N}'''\mathrm{Cl}'$ (Chlorcyan) auch die vierte Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffatoms durch ein Wasserstoff- und beziehungsweise ein Chloratom befriedigt erscheint. Während ferner das Wasserstoffsuperoxyd: $\mathrm{H}_2\Theta_2''$, eine ungesättigte Verbindung des Sauerstoffs darstellt indem von den vier Verwandtschaftseinheiten der zwei zweiwerthigen Sauerstoffatome nur zwei durch die zwei einwerthigen Wasserstoffatome ausgeglichen sind, erscheint das Stickstoffoxydul: $\mathrm{N}_2'''\Theta''$, als eine ungesättigte Verbindung des Stickstoffs, denn die sechs Verwandtschaftseinheiten der zwei dreiwerthigen Stickstoffatome sind durch die zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffatoms nur zu $^1/_3$ gesättigt.

Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Verbindungen ist ein relativer.

Die beiden letzten Beispiele lehren aber zugleich, wie relativ der Begriff der ungesättigten Verbindungen ist; denn ungesättigte Verbindungen nach der einen Seite sind übersättigte nach der anderen. Wasserstoffsuperoxyd ist eine ungesättigte Sauerstoff-, aber zugleich eine übersättigte Wasserstoffverbindung, Stickstoffoxydul eine ungesättigte Stickstoff-, zugleich aber auch eine übersättigte Sauerstoffverbindung. Von den fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff:

$\mathrm{N}_2'''\Theta''$	$\mathrm{N}'''\Theta''$	$\mathrm{N}_2'''\Theta_3''$	$\mathrm{N}'''\Theta_2''$	$\mathrm{N}_2'''\Theta_5''$
Stickstoff-oxydul	Stickoxyd	Salpetrige Säure	Untersal-peter-	Salpeter-säure

ist die salpetrige Säure, in welcher sich die (VI) Verwandtschaftseinheiten der zwei Stickstoffatome mit den (VI) Verwandtschaftseinheiten der drei Sauerstoffatome geradeauf ausgleichen, die einzige gesättigte, zu beiden Seiten derselben befinden sich: links übersättigte Sauerstoff- und ungesättigte Stickstoffverbindungen (Stickoxydul und Stickoxyd), rechts ungesättigte Sauerstoff- und übersättigte Stickstoffverbindungen (Untersalpeter- und Salpetersäure). Es liegt gewissermaassen schon im Begriffe der gesättigten und ungesättigten Verbindungen, vorauszusetzen, dass sich die gesättigten Verbindungen mit Vorliebe bilden und dass ungesättigte die Neigung zeigen werden, in gesättigte überzugehen, dass ferner gesättigten Verbindungen eine grössere Stabilität zukommen wird, wie ungesättigten oder übersättigten. In der That entsprechen die Thatsachen nicht selten diesen Voraussetzungen. So ist das Wasser eine stabilere Verbindung wie das Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs die gesättigte Verbindung Kohlensäure, so ist die ungesättigte Verbindung: Stickstoffoxyd, durch die Begierde ausgezeichnet, mit der es Sauerstoff bindet, um in die gesättigte Verbindung salpetrige Säure überzugehen, so vereinigen sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkenstroms Stickstoff und Sauerstoff in der That zu salpetriger Säure, so zeigt die Salpetersäure grosse Neigung, unter Austritt von

zwei Sauerstoffatomen in salpetrige Säure überzugehen; aber es fehlt auch an mit diesen Voraussetzungen nicht harmonirenden Thatsachen keineswegs. So kann man die salpetrige Säure keineswegs als eine besondere stabile Verbindung betrachten, während das Stickstoffoxydul von allen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entschieden die stabilste ist; so ist diejenige Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche sich mit Vorliebe bildet, keineswegs die unterschweflige Säure: $S_2''\Theta_2''$, welche eine gesättigte Verbindung ist, sondern die schweflige Säure $S''\Theta_2''$, welche eine ungesättigte Sauerstoff- und eine übersättigte Schwefelverbindung darstellt; auch ist die unterschweflige Säure so wenig stabil, dass sie, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Schwefel und schweflige Säure zerfällt.

Man muss daher gestehen, dass die Lehre von den gesättigten und ungesättigten Verbindungen vorläufig auf wenig sicherer Grundlage ruht.

Die Werthigkeit ist keine invariable Eigenschaft der Elemente.

Aber auch der Begriff der Werthigkeit, als einer *invariablen* fundamentalen Eigenschaft der Elemente, wie er aufgestellt wurde, konnte gegenüber den sich mehrenden dagegen sprechenden Thatsachen nicht festgehalten werden. Es kann nicht länger bezweifelt werden, dass ein und dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Werthigkeit auftreten kann. So ist der Stickstoff in vielen Verbindungen allerdings *dreiwerthig*, aber in einigen anderen ebenso entschieden *fünfwerthig*, dasselbe gilt für Phosphor und Arsen. Man ist genöthigt, *zwei-* und *vier*werthigen Schwefel, *ein-* und *drei*werthiges Gold zu unterscheiden u. a. m. Ist aber die Werthigkeit eine veränderliche Eigenschaft der Atome, so verliert sie an wissenschaftlicher Bedeutung und namentlich an Verwerthbarkeit für die Systematik. Jedoch selbst in der wechselnden Werthigkeit lässt sich eine gewisse Gesetzmässigkeit, die auf einen tieferen Grund derselben hinweist, nicht verkennen. Es erscheint nämlich als Regel, dass wenn ein Element in einer Verbindung mit *gerader* Werthigkeit auftritt, und in einer anderen Verbindung eine verschiedene Werthigkeit zeigt, auch diese dann einer *geraden* Zahl entspricht, während umgekehrt, wenn ein Element in einer chemischen Verbindung *ungeradwerthig* ist, und in einer anderen mit einer anderen Werthigkeit auftritt, es auch in dieser wieder *ungeradwerthig* erscheint. So erscheint nach seinem Verhalten das Jod *einwerthig* und *dreiwerthig* (im Chlorjod JCl_3), der Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon *drei-* und *fünfwerthig*, Gold *ein-*, *drei-* und *fünfwerthig*, Schwefel dagegen tritt *zwei-* und *vier*werthig, Silicium wahrscheinlich *zwei-*, *vier-*, *sechs-* und *achtwerthig* auf u. s. w.

Wenn demnach bei einem chemischen Processe ein Atom an Werthigkeit gewinnt oder verliert, so ist der positive oder negative Zuwachs $= 2\,(n)$ Verwandtschaftseinheiten, wo $n = 1, 2, 3$ etc. ist.

Beziehungen der Atomgewichte zu den Eigenschaften der Elemente.

Eine nähere Betrachtung der Atomgewichte lässt nahe Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente, zu ihrem chemischen Charakter, in unzweifelhafter Weise erkennen.

So beobachtet man, dass gewisse chemisch sich sehr nahe stehende Elemente übereinstimmende Atomgewichte haben (Platin, Iridium, Osmium: Atgew. 195, Ruthenium, Rhodium, Palladium: Atgew. 105); oder aber, dass bei chemisch-analogen Elementen ein regelmässiges Ansteigen der Atomgewichte stattfindet. Dies tritt ganz besonders bei solchen Elementen hervor, die zu dreien eine natürliche Gruppe bilden (Triaden). Ordnen wir dieselben so, dass das Element mit dem niedrigsten Atomgewichte das erste und das mit dem höchsten Atomgewichte das letzte Glied bildet, so finden wir, dass das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes annähernd mit dem Atomgewichte des mittleren Gliedes zusammenfällt. Dies gilt unter anderen für nachstehende Gruppen:

Chlor . . 35·5
Brom . . 80
Jod . . 127

$$\frac{35{\cdot}5 + 127}{2} = 81{\cdot}2 \text{ statt } 80$$

Schwefel 32
Selen . . 79
Tellur . 129

$$\frac{32 + 129}{2} = 80{\cdot}5 \text{ statt } 79$$

Kalium . 39
Rubidium 85·5
Cäsium . 133

$$\frac{39 + 133}{2} = 86 \text{ statt } 85{\cdot}5 \text{ u. a. m.}$$

Ordnet man ferner die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte in Reihen (periodische Reihen), so lässt sich mit dem Ansteigen des Atomgewichtes eine stufenweise Aenderung der Eigenschaften wahrnehmen. Als Beispiel wählen wir nachstehende zwei Reihen:

Li = 7; Be = 9·4; B = 11; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19;
Na = 23; Mg = 24; Al = 27·4; Si = 28; P = 31; S = 32; Cl = 35·5.

Der Charakter dieser Elemente verändert sich mit wachsender Grösse der Atomgewichte periodisch, d. h. in beiden Reihen auf gleiche Art, so dass die entsprechenden Glieder beider Reihen (die Verticalreihe) Analoga sind und gleiche Formen von Verbindungen bilden, gleiche Werthigkeit zeigen: Na' und Li', Mg'' und Be'', C^{IV} und Si^{IV}, O'' und S'', F' und Cl'.

Bei den Elementen der zweiten Reihe, welche sich alle mit Sauerstoff verbinden, beobachten wir, dass den sieben Gliedern derselben mit dem Ansteigen der Atomgewichte sieben bekannte Oxydationsformen entsprechen:

$$Na_2O,\ Mg_2O_2,\ Al_2O_3,\ Si_2O_4,\ P_2O_5,\ S_2O_6,\ Cl_2O_7.$$

Es entspricht dieser Ordnung gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften.

Solche und ähnliche Betrachtungen hat man in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten angestellt und verallgemeinert. Sie können für die Fortentwickelung unserer Wissenschaft wichtige Dienste leisten, und sind der Beachtung in hohem Grade würdig. Näher aber auf sie einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Wir haben die vorstehenden Betrachtungen, welche das Gesammtgebiet der neueren theoretischen Anschauungen über die quantitative: räumliche und gewichtliche Seite der Affinitätswirkungen umfassen, an die Lehre von den sogenannten Metalloiden angeknüpft und zwar nicht deswegen, weil sie nur für diese Elemente Geltung beanspruchen könnten, sondern weil der Natur dieser Elemente halber diese Theorien zunächst an ihnen entwickelt wurden. Die neueren Begriffe von Atom und Molekül fussen auf dem Zusammenhange zwischen Gewicht und Volum, sie fussen auf den Volumgewichten, sie sind mit einem Worte aus den Beziehungen gas- oder dampfförmiger Elemente und Verbindungen abgeleitet. Solche finden wir aber unter den Metalloiden reichlich vertreten, während Dampfdichtebestimmungen nur bei wenigen Metallen möglich sind, da diese letzteren Elemente meist gar nicht, oder nur sehr schwer flüchtig sind, und hier auch die Wasserstoffverbindungen, die uns bei Atomgewichtsbestimmungen schwerflüchtiger Elemente so wichtige Dienste leisten, wegen der geringen Affinität dieses Elementes zu den Metallen wegfallen. Allein diese Theorien erstrecken sich auf alle Elemente ohne Ausnahme, und ganz abgesehen davon, dass der Unterschied zwischen Metall und Metalloid ein sehr äusserlicher und vielfach willkürlicher ist, haben wir auch bei den ersteren, wenn auch nicht immer directe, so doch indirecte Hülfsmittel, um über ihre Atomgewichte, ihre Werthigkeit u. s. w. uns eine Meinung zu bilden. Wir werden daher im folgenden Abschnitte nicht minder wie in dem vorhergegangenen, den Zuwachs theoretischer Erkenntniss dem Prüfsteine der Thatsachen zu unterwerfen Veranlassung finden.

Dem angehenden Chemiker sowie Jedem, der die Chemie als Hülfswissenschaft bedarf, können wir das gründliche Studium der in Vorstehendem entwickelten Theorien nicht angelegentlich genug empfehlen; durch dieses allein ist es ihm möglich, eine klare Uebersicht über die sonst in verwirrender Weise sich häufenden Thatsachen zu gewinnen, und jeder Versuch, ohne mit diesen Theorien vertraut zu sein, das Gebiet der organischen Chemie zu betreten, würde sich dem eines Reisenden vergleichen lassen, der, ohne die Sprache des Landes zu sprechen oder zu verstehen, welches er betritt, die Sitten und Culturzustände desselben gründlich kennen lernen wollte. Das ganze Gebäude der neueren organischen Chemie ruht auf dem Fundamente der soeben entwickelten Theorien.

In nachstehender Tabelle geben wir die Atomgewichte der Elemente. Den Symbolen sind die Werthigkeitszeichen beigefügt.

Atomgewichte der Elemente.

Name	Symbol des Atoms und Werthigkeits-coëfficient	Atomgewicht
Wasserstoff (Normalelement)	H	1
Aluminium	Al^{III}	27·4
Antimon	Sb^{III}	122
Arsen	As^{III}	75
Baryum	Ba^{II}	137
Beryllium	Be^{II}	9·4
Blei	Pb^{II}	207
Bor	Bo^{III}	11
Brom	Br^{I}	80
Cadmium	Cd^{II}	112
Caesium	Cs^{I}	133
Calcium	Ca^{II}	40
Cer	Ce^{II}	91·2
Chlor	Cl^{I}	35·5
Chrom	Cr^{III}	52
Didym	Di^{II}	94
Eisen	Fe^{II}	56
Erbium	E^{II}	112·6
Fluor	F^{I}	19
Gold	Au^{III}	196·7
Indium	In^{II}	75·8
Jod	I^{I}	127
Iridium	Ir^{IV}	197·4
Kalium	K^{I}	39
Kobalt	Co^{II}	59
Kohlenstoff	C^{IV}	12
Kupfer	Cu^{II}	63·4
Lanthan	La^{II}	90
Lithium	Li^{I}	7
Magnesium	Mg^{II}	24
Mangan	Mn^{II}	55
Molybdän	Mo^{VI}	96

Atomgewichte der Elemente.

Name	Symbol des Atoms und Werthigkeits-coëfficient.	Atomgewicht
Natrium	Na^{I}	23
Nickel	Ni^{II}	58
Niob	Nb^{IV}	94
Osmium	Os^{IV}	199·4
Palladium	Pd^{II}	107
Phosphor	P^{III}	31
Platin	Pt^{IV}	197·4
Quecksilber	Hg^{II}	200
Rhodium	Rh^{II}	104·4
Rubidium	Rb^{I}	85·5
Ruthenium	Ru^{IV}	104·4
Sauerstoff	O^{II}	16
Schwefel	S^{II}	32
Selen	Se^{II}	79·4
Silber	Ag^{I}	108
Silicium	Si^{IV}	28
Stickstoff	N^{III}	14
Strontium	Sr^{II}	87·5
Tantal	Ta^{V}	182
Tellur	Te^{II}	128
Thallium	Tl^{I}	204
Thor	Th^{IV}	231
Titan	Ti^{IV}	50
Uran	U^{II}	120
Vanadin	V^{V}	51·3
Wasserstoff	H^{I}	1
Wismuth	Bi^{III}	210
Wolfram	W^{VI}	184
Yttrium	Y^{II}	68
Zink	Zn^{II}	65·2
Zinn	Sn^{IV}	118
Zircon	Zr^{IV}	89·6

ZWEITER THEIL.

METALLE.

Allgemeine Betrachtungen.

Die zweite Abtheilung der Elemente oder Grundstoffe umfasst die sogenannten Metalle. Wir haben zu den Metalloiden diejenigen Elemente gezählt, welchen die charakteristischen Eigenschaften der Metalle abgehen; als solche aber haben wir bezeichnet den eigenthümlichen Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten. In der That ist man bei dem Mangel der Metalloide an gemeinsamen Charakteren genöthigt, ihre Definition negativ zu fassen, während die Metalle bei aller Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, welche sie sonst zeigen, doch so viel Uebereinstimmung besitzen, dass man bei ihnen von allgemeinen Charakteren sprechen kann. Doch ist zu bemerken, dass auch hier Uebergänge bestehen und einzelne Elemente, der Zwieschlächtigkeit ihrer Charaktere halber, ebenso gut zu den Metallen wie zu den Metalloiden gezählt werden können, so namentlich Arsen, Antimon und Tellur. Dass endlich die Scheidung der Elemente in metallische und nichtmetallische eine wissenschaftliche nicht ist, und nur aus Rücksichten der Zweckmässigkeit beibehalten wird, haben wir bereits an anderem Orte hervorgehoben.

Da eine übersichtliche Darstellung des allgemeinen Charakters und der Eigenschaften der Metalle überhaupt, sowie ihrer wichtigeren Beziehungen gestatten wird, uns bei der Betrachtung der einzelnen Metalle viel kürzer zu fassen, und da auch dem Lernenden das Studium dieser Abschnitte dadurch wesentlich erleichtert wird, so wollen wir der Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen allgemeine Betrachtungen vorangehen lassen.

Eigenschaften der Metalle. Physikalische.

Eigenschaften der Metalle. Indem wir bei der Betrachtung der Eigenschaften der Metalle mit ihren sogenannten physikalischen beginnen, sind es vorzugsweise folgende, die eine ausführliche Erwähnung erfordern:

Metallglanz.

1. Alle Metalle zeigen im reinen Zustande einen eigenthümlichen spiegelnden Glanz, den sogenannten Metallglanz, wie ihn z. B. Silber, Gold, Quecksilber in ausgeprägtem Grade darbieten. Dieser Glanz ist mehr oder weniger allen Metallen ohne Ausnahme zukommend, doch nur dann, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in feinvertheiltem, gepulvertem Zustande ihn nicht besitzen, sondern dann graue oder schwarze Pulver darstellen, die erst, wenn sie unter dem Polirstahl behandelt oder wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden, diesen Glanz wieder annehmen. So ist das Silber im feinvertheilten Zustande ein wenig scheinbares schwarzgraues Pulver.

Verhalten gegen Wärme und Elektricität.

2. Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist das Silber ein besserer Wärmeleiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w.; die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Wismuths wie 1000 : 18. Ganz ähnlich verhalten sich die Metalle in Bezug auf ihre Elektricitätsleitungsfähigkeit. Ihr Leitungsvermögen für die Elektricität ist nämlich dem für die Wärme sehr ähnlich. So ist auch in dieser Beziehung das Silber ein besserer Leiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w. Auch hier ist der compacte Zustand der Metalle sehr wesentlich, sie leiten im fein vertheilten Zustande viel weniger.

Aggregatzustand und Farbe.

3. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle übrigen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest, nur das Quecksilber ist flüssig. Sie sind im compacten Zustande weiss oder farblos, zuweilen ins Blaue oder Graue ziehend. Nur Gold, Kupfer, Calcium und Strontium haben bestimmte Farben. Viele Metalle kennt man im krystallisirten Zustande, und wahrscheinlich sind alle unter gewissen Bedingungen krystallisationsfähig. Die meisten krystallisiren in Formen, welche dem regulären oder tesseralen Systeme angehören (Würfel, Octaëder) und nur wenige, z. B. Wismuth, in Rhomboëdern. Gold, Silber, Kupfer findet man natürlich krystallisirt. Auch dann, wenn die Metalle keine ausgesprochene Krystallform besitzen, zeigen sie meist ein krystallinisches Gefüge, d. h. auf Bruch- und Schnittflächen ein grobkörniges Ansehen.

Krystallform.

Undurchsichtigkeit.

4. Die Metalle besitzen die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit in hohem Grade, und lassen selbst in Gestalt äusserst dünner Blättchen kein Licht durch; eine Ausnahme hiervon macht das Gold, welches als Blattgold, in Gestalt ausserordentlich feiner Blättchen das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Schmelzbarkeit.

5. Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. nehmen unter gewissen Temperaturen flüssigen Aggregatzustand an. Diese Temperaturen aber sind bei den verschiedenen Metallen ausserordentlich verschieden. So nimmt das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diesen Aggregatzustand schon bei einer Temperatur von — 39°C. an, während es unter dieser Temperatur fest ist; es schmilzt sonach bei — 39°C.; Zinn dagegen schmilzt bei + 235°, Silber bei + 1000, Gold

bei + 1250° C., und Platin kann nur durch die stärksten Hitzegrade geschmolzen werden.

6. Einige Metalle können wir nicht allein flüssig, sondern auch gasförmig machen, indem wir sie bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzen. Solche Metalle nennen wir flüchtig, oder auch wohl destillirbar. Hierher gehören Quecksilber, Zink, Cadmium, Kalium u. a. Auch hier sind die Temperaturen, bei welchen die Verflüchtigung stattfindet, sehr verschieden. Einige Metalle sind flüchtig.

7. Ein hohes Volumgewicht wird unter Laien gewöhnlich als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle betrachtet; allein ihr Volumgewicht ist ausserordentlich verschieden. So kennen wir Metalle, wie Kalium und Natrium, welche leichter als Wasser sind und andere, die nur ein wenig höheres Volumgewicht zeigen, während andererseits gewisse Metalle die schwersten aller bekannten Körper darstellen. So ist das Volumgewicht des Lithiums 0·59, das des Kaliums 0·86, das des Goldes dagegen 19·2, und jenes des Platins gar 21·5, d. h. es ist das Platin 21·5mal schwerer als Wasser. Specifisches Gewicht.

8. Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige, wie Kalium, Blei, Zinn etc., sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können; ja Kalium und Natrium lassen sich sogar zwischen den Fingern kneten; andere dagegen besitzen einen bedeutenden Grad von Härte, doch sind es verhältnissmässig wenige, die einen sehr hohen Härtegrad zeigen. Härte.

9. Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar, theils spröde und brüchig. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Drucke ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheilchen aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche, welche unter der Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Die oben erwähnten beiden Formen der Geschmeidigkeit nennt man Hämmerbarkeit und Ductilität. Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Stabeisen z. B., welches nur in mässig dünne Platten ausgeschlagen und ausgewalzt werden kann, und von allen hämmerbaren Metallen das am wenigsten hämmerbare ist, kann zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden, es gehört mit zu den ductilsten. Blei dagegen kann zu ausserordentlich dünnen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während seine Ductilität sehr gering ist. Gold besitzt beide Eigenschaften in hohem Grade. Es kann zu so dünnen Blättchen ausgeschlagen werden, dass 62 Quadratcentimeter davon kaum mehr wie 1 Centigramm wiegen, und andererseits kann 1 Centigramm Gold in einen 28 Meter langen Draht ausgezogen werden. Die Metalle sind geschmeidig und dehnbar, oder spröde und brüchig. Arten der Geschmeidigkeit: Hämmerbarkeit und Ductilität.

10. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Eigenschaft derselben, starken trennenden Kräften, ohne zu zerseissen, Widerstand zu Festigkeit.

leisten. Diese Eigenschaft ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden, und auch bei einem und demselben je nach dem Grade seiner Reinheit und nach der Art seiner Bearbeitung. Die Festigkeit ist ganz besonders beim Eisen sehr bedeutend. Ein Eisendraht von zwei Millimeter Dicke zerreisst erst, wenn man ein Gewicht von 250 Kilogrammen daranhängt, während ein entsprechender Bleidraht schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen zerreisst. Es verhält sich sonach die Festigkeit des Eisens zu der des Bleies wie 125 : 6.

Kein Metall ist als solches auflöslich.

11. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Metalle ist es ferner, dass sie als solche nicht aufgelöst werden können. Während wir mehrere Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Jod, Brom u. a., auflösen können, und nach Verdunstung der Lösungsmittel das Metalloid mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt, giebt es kein Lösungsmittel für Metalle in diesem Sinne. Wenn ein Metall sich in Säuren, Alkalien u. dgl. auflöst, so findet immer eine Vereinigung desselben mit einem Bestandtheil des Lösungsmittels statt und in der Lösung ist ein Oxyd, oder ein Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

12. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen gewisse Metalle, wie Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, gegen Gase, namentlich Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Entweder im stark erhitzten Zustande, auch geschmolzen, oder unter gewissen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren sie nämlich diese Gase in grösserer oder geringerer Menge. Nach dem Erkalten geben sie dieselben entweder ab, oder halten sie auch dann noch zurück. In eminentestem Grade besitzt diese Eigenschaft das Palladium. Ein ähnliches Verhalten gegen Sauerstoffgas zeigen Gold und Silber.

Vorkommen der Metalle.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle sind in der anorganischen und organischen Natur ausserordentlich verbreitet, doch finden sie sich ihrer mächtigen Affinitäten halber verhältnissmässig selten unverbunden, und dann ausschliesslich in der anorganischen Natur.

Wenn ein Metall im reinen, unverbundenen Zustande vorkommt, so wird es regulinisch oder gediegen genannt. Gediegen findet sich z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer. Kommen die Metalle an andere Elemente gebunden vor, so nennt man sie vererzt. Erze nennt man die im Mineralreiche vorkommenden Metallverbindungen.

Diese Erze sind vorzugsweise: Oxyde, Schwefelmetalle, Chlormetalle und Salze. Gewisse Metalle im verbundenen Zustande sind Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Gewinnung.

Gewinnung. Da die Metalle, wie soeben auseinandergesetzt wurde, nur selten gediegen vorkommen, sie aber ihre Anwendungen im Leben zu technischen Zwecken vorzüglich als solche finden, so ist es die Aufgabe der Hüttenkunde und Metallurgie, durch zweckmässig im Grossen geleitete chemische Processe sie aus ihren Erzen zu gewinnen und in mehr oder weniger reinem Zustande darzustellen. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind nach der Natur des Erzes oder Metalls ver-

Hüttenkunde.

schieden. Die als Oxyde vorkommenden Metalle werden in eigens construirten Oefen mit Kohle als Reductionsmittel geschmolzen, wobei die Kohle gleichzeitig als solches und als Feuerungsmaterial wirkt. Schwefelmetalle werden durch vorhergehendes Rösten in Oxyde übergeführt und hierauf wie oben behandelt. Die Erze sind gewöhnlich in andere Gesteinsarten eingewachsen oder eingesprengt. Diese Gesteinsarten schmelzen bei den Hüttenprocessen ebenfalls, wobei ihr Schmelzen durch absichtlich gemachte Zusätze: sogenannte Flüsse, befördert und geregelt wird, und bilden die sogenannte Schlacke.

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Indem wir nun zu den chemischen Beziehungen der Metalle übergehen, sind es zunächst ihre Affinitäten zu den Metalloiden, die wir in allgemeinerer Weise ins Auge fassen wollen.

Verhalten zu den Metalloiden.

Die Metalle sind im Allgemeinen durch starke Affinitäten zu den Metalloiden ausgezeichnet und verbinden sich mit nahezu allen derselben, mit einigen sogar in mehreren Verhältnissen.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle ohne Ausnahme; auch mit Stickstoff vermögen sie sich zum Theil direct zu vereinigen, während ihre Affinität zum Wasserstoff offenbar eine sehr geringe ist und Verbindungen derselben mit Wasserstoff noch wenig gekannt sind. Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, mit Selen, mit Brom, Jod und Fluor vermögen sie sich ebenfalls zu verbinden, doch sind viele dieser Verbindungen noch nicht rein dargestellt.

Metalloxyde.

Metalloxyde. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff werden im Allgemeinen Metalloxyde genannt.

Ihre Bildung geht auf sehr verschiedene Weise von statten und so wie bei den Metalloiden zeigt es sich auch hier, dass der Sauerstoff im gewöhnlichen oder inactiven Zustande nur sehr geringe Affinitäten zeigt; es gehört daher auch zu den Ausnahmen, wenn ein Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur und direct, bei blosser Berührung, mit Sauerstoff vereinigt. Die wichtigeren Bildungsweisen der Metalloxyde sind folgende:

Bildungsweisen der Metalloxyde.

1. Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase. So werden Eisen, Zink und Blei z. B. durch Glühen in Oxyde verwandelt.

2. Wasserzersetzung. Einige Metalle besitzen die Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, und bei blosser Berührung damit in der Weise zu zersetzen, dass der Wasserstoff desselben frei wird, während der Sauerstoff an das Metall tritt und Oxyd bildet. Ein solches

Metall ist z. B. das Kalium. Andere Metalle dagegen zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. So werden die Oxyde dieser Metalle gebildet, wenn man über die betreffenden glühenden Metalle Wasserdämpfe leitet. Der innere Vorgang ist hier wie dort der gleiche.

3. Auflösen in Säuren: Schwefelsäure und Salpetersäure. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr wirksame Auflösungsmittel für Metalle. Die Metalle aber lösen sich in diesen Säuren nicht als Metalle auf, so wie sich etwa Zucker in Wasser auflöst, sondern in der Auflösung ist stets ein Salz enthalten; es geht sonach die Auflösung der Metalle in den genannten Säuren nur unter Bildung von Salzen der letzteren vor sich. Dies aber erfolgt:

a. durch Wasserzersetzung, bei Behandlung der Metalle mit verdünnten Säuren, wenn sich z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst;

b. durch theilweise Reduction der angewandten Säure, indem nämlich letztere einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und an das Metall abgiebt. Das gebildete Metalloxyd setzt sich dabei mit überschüssiger, unzersetzter Säure in ein Salz um, während ein niedrigeres Oxyd des Metalloids als jenes, welches die Säure bildete, frei wird. So löst sich Kupfer in Salpetersäure auf, indem sich salpetersaures Kupfer bildet und Stickoxydgas frei wird; so Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber und schwefliger Säure. Folgende Formelgleichungen erläutern diese Vorgänge:

$$3\,Cu + 4\,HNO_6 = 3\,CuNO_6 + NO_2 + 4\,HO,$$

oder: $$3\,\text{Ɵu} + 8(HN\Theta_3) = 3(\text{Ɵu}2N\Theta_3) + 2N\Theta + 4\,H_2\Theta,$$

und $$2\,Hg + 2\,H_2S_2O_8 = Hg_2S_2O_8 + 4\,HO + S_2O_4,$$

oder: $$Hg + 2(H_2S\Theta_4) = HgS\Theta_4 + 2H_2\Theta + S\Theta_2.$$

Aehnlich wie die freie Salpetersäure wirkt in vielen Fällen der Salpeter: salpetersaures Kalium.

4. Gleichzeitige und längere Einwirkung von Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trockenem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an feuchter Luft. Hierauf beruht z. B. das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Es findet hierbei jedoch der Unterschied statt, dass einige Metalle dabei nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen die Oxydation so lange fortschreitet, bis alles Metall in Oxyd verwandelt ist. Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch das Rosten, d. h. die Oxydbildung vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich zwar bald mit einer Oxydschicht überkleidet, aber gerade durch diese Oxydschicht vor einer tiefer gehenden Oxydation geschützt wird. Die Oxydation erfolgt hier nicht durch Wasserzersetzung, sondern durch den im Wasser aufgelösten Sauerstoff. Das so gebildete Oxyd verbindet sich dann gewöhnlich

mit einem Theile des Wassers zu einem sogenannten Hydrate. Zuweilen wird dabei auch Wasserstoffsuperoxyd durch eine Art Induction gebildet.

5. Directe Einwirkung des activen oder ozonisirten Sauerstoffs. Die Metalle werden dabei gewöhnlich in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt, die sie überhaupt bilden können.

Eigenschaften.

Die Metalloxyde sind alle ohne Ausnahme feste Körper, im Uebrigen aber von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die meisten sind in Wasser unlöslich und kein einziges besitzt metallisches Aussehen; gewöhnlich sind es weisse oder gefärbte Körper von **erdigem** Ansehen. Daher der alte Name Metallkalk für die Metalloxyde.

Wie bereits oben bemerkt, kann sich ein Metall in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden vereinigen, deren Charakter ein ebenfalls verschiedener ist, so dass ein Metall sogenannte basische, indifferente, salzartige, unbestimmte Oxyde, und Säureanhydride bilden kann. Ein Beispiel hierfür liefert das Mangan, wie nachstehendes Schema zeigt:

$Mn\,O$	oder $Mn\,\Theta$	=	Manganoxydul	starke Basis.
$Mn_2\,O_3$	„ $Mn_2\Theta_3$	=	Manganoxyd	schwache Basis.
$Mn_3\,O_4$	„ $Mn_3\Theta_4$	=	Manganoxyduloxyd	salzartiges Oxyd.
$Mn\,O_2$	„ $Mn\,\Theta_2$	=	Mangansuperoxyd	indifferentes Oxyd.
$Mn\,O_3$	„ $Mn\,\Theta_3$	=	Mangansäure	Säureanhydrid.
$Mn_2\,O_7$	„ $Mn_2\Theta_7$	=	Uebermangansäure	Säureanhydrid.

Die **Superoxyde** der Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen, oder unter Mitwirkung von Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben, und dadurch in niedrigere, beständigere Oxyde des Metalls verwandelt werden.

Reduction der Metalloxyde.

Allen Metalloxyden kann man den Sauerstoff wieder entziehen und sie wieder in regulinische Metalle verwandeln. Den Process dieser Zurückführung der Metalloxyde in Metalle nennt man **Reduction**, unter welchem Ausdrucke übrigens die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen derselben (mit Schwefel, Chlor etc.) verstanden wird.

Nicht allen Metalloxyden kann der Sauerstoff gleich leicht entzogen werden und man unterscheidet zwischen leicht und schwer reducirbaren. Die Wege, auf welchen die Reduction erfolgt, sind nachstehende:

Arten der Reduction.

1. Erhitzen der Metalloxyde für sich, wobei sie ganz einfach in Sauerstoff und Metall zerfallen. Zu diesen leicht reducirbaren Oxyden gehören die der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Platins und Quecksilbers. Da diese Metalle im oxydirten Zustande den Sauerstoff schon durch blosses Erhitzen verlieren, so schliesst man, dass ihre Affinität zum Sauerstoff eine verhältnissmässig geringe ist; diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dass sie sich verhältnissmässig schwierig mit Sauerstoff verbinden und sich namentlich nicht durch Glühen oder

Schmelzen an der Luft oxydiren (nicht anlaufen oder ihren Glanz verlieren).

2. Erhitzen der Metalloxyde mit Körpern, welche vermöge ihrer eminenten Affinität zum Sauerstoff selben den Metalloxyden entziehen. Sonach indirecte Reduction. Mit Ausnahme der edlen Metalle können alle übrigen beinahe nur auf diesem Wege reducirt werden. Die hier als Reductionsmittel in Anwendung kommenden Körper sind vorzugsweise der Wasserstoff und die Kohle.

Bei der Anwendung des Wasserstoffs leitet man ihn über die zum Glühen erhitzten Metalloxyde, wobei der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt und Wasser bildet. Kupferoxyd z. B. im Wasserstoffgasstrome geglüht, giebt metallisches Kupfer und Wasser:

$$CuO + H = HO + Cu,$$

oder: $$\text{Ɵu}\Theta + 2H = H_2\Theta + \text{Ɵu}.$$

Bei der Anwendung der Kohle im Kleinen wird das Metalloxyd innig mit Kohlenpulver gemengt, und gewöhnlich noch mit einem sogenannten Flussmittel bedeckt, in einem geeigneten Tiegel einer hohen Hitze ausgesetzt. Hierbei tritt der Sauerstoff des Metalloxydes an den Kohlenstoff der Kohle und bildet damit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure, während das reducirte Metall, falls es ein nichtflüchtiges ist, durch die Hitze geschmolzen, sich am Grunde des Tiegels ansammelt und nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels als zusammengeschmolzener Kuchen: als sogenannter Metallregulus, erhalten wird. Bleioxyd mit Kohle z. B. geben metallisches Blei und Kohlenoxydgas:

$$2PbO + 2C = 2Pb + C_2O_2,$$

oder: $$Pb\Theta + \text{Ɵ} = Pb + \text{Ɵ}\Theta.$$

Ganz ähnliche Wirkungen auf kleinem Raume erzielt man, wenn man die Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, in ein sogenanntes Kohlengrübchen (eine Aushöhlung eines Stückes Holzkohle) bringt und nun mit der inneren Löthrohrflamme darauf bläst; das Metall sammelt sich dann, indem es schmilzt, zu einem sogenannten Metallkorn im Grübchen.

3. Man stellt in die Auflösungen der Salze der Metalle andere Metalle. Hierbei findet einfach ein Platzwechsel des Metalls statt. So schlägt sich auf in eine Kupferauflösung, z. B. schwefelsaures Kupfer, gestelltes Eisen metallisches Kupfer nieder, während sich schwefelsaures Eisen bildet:

$$Cu_2S_2O_8 + 2Fe = Fe_2S_2O_8 + 2Cu,$$

oder: $$\text{Ɵu}S\Theta_4 + Fe = FeS\Theta_4 + \text{Ɵu}.$$

In ähnlicher Weise schlägt sich auf Kupfer in einer Silberauflösung metallisches Silber, auf Zink in einer Bleiauflösung metallisches Blei nieder.

4. Elektrolyse. Man setzt die Metallsalze in Auflösungen der Einwirkung des Stromes aus. Hierbei scheidet sich der negative Bestandtheil derselben am positiven, und das Metall am negativen Pole aus, und zwar entweder in regelmässigen Krystallen, oder in dichten com-

pacten Massen. Hierauf beruht die sogenannte Galvanoplastik und die galvanische Vergoldung und Versilberung etc.

5. Einwirkung gewisser organischer, sehr oxydirbarer Substanzen auf die Auflösungen der Metalle. Hierbei schlägt sich gewöhnlich das reducirte Metall (Silber, Gold) in Gestalt eines glänzenden spiegelnden Ueberzuges auf die innere Fläche des Glases, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, nieder.

Durch die Einwirkung von Schwefel in höherer Temperatur werden die meisten Metalloxyde in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Salz und Schwefelmetall entsteht, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle bildet sich nur Schwefelmetall. **Einwirkung der Metalloide auf Metalloxyde.**

Auch Chlor wirkt auf die Metalloxyde ein und verwandelt sie entweder in Chlormetalle, oder es bewirkt complicirtere Zersetzungen, indem neben Chlormetall noch Sauerstoffverbindungen des Chlors: Unterchlorige Säure und Chlorsäure entstehen, die mit einem unzersetzten Theile des Metalloxydes Salze bilden.

Chlormetalle. Die Verbindungen der Metalle mit Chlor werden Chlormetalle genannt. Auch ihre Bildung erfolgt auf mehrfache Weise, doch zeigt sich hier eine sehr grosse Abweichung vom Verhalten des Sauerstoffs. Die wichtigeren Bildungsweisen der Chlormetalle sind folgende: **Chlormetalle.**

1. Directe Vereinigung. Das Chlor vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen und nicht selten unter Feuererscheinung. **Bildungsweisen der Chlormetalle.**

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser, oder Leiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Metalle. In Chlorwasserstoffsäure lösen sich die meisten und in Königswasser beinahe alle Metalle auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt aber ebenfalls nicht in der Art, dass sich das Metall als solches auflöst, sondern unter Freiwerden von Wasserstoffgas und Bildung eines Chlormetalls. Wenn sich z. B. Zink in Salzsäure auflöst, so bildet sich Chlorzink, und Wasserstoff wird frei:

$$Zn + HCl = ZnCl + H,$$

oder:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H.$$

3. Behandlung der Metalloxyde mit flüssiger oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalloxyde setzen sich auf diese Weise in Chlormetalle und Wasser um. So giebt Baryumoxyd und Chlorwasserstoff Chlorbaryum und Wasser:

$$BaO + HCl = BaCl + HO,$$

oder:

$$Ba\Theta + 2HCl = BaCl_2 + H_2\Theta.$$

4. Leiten von Chlorgas über zum Glühen erhitzte Metalloxyde. Es wird dabei unter Bildung von Chlormetallen der Sauerstoff der Oxyde ausgetrieben. Zuweilen aber wird aus den Oxyden der Sauerstoff erst dann ausgeschieden und Chlormetall gebildet, wenn man sie mit Kohlen-

pulver gemengt im Chlorgase glüht, wobei der freiwerdende Sauerstoff an die Kohle tritt und Kohlenoxydgas bildet.

5. Leiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Metalle.

Eigenschaften. Die Chlormetalle sind meist feste Körper, einige aber flüchtige Flüssigkeiten. Viele sind krystallisirbar und in Wasser unzersetzt löslich, die meisten durch Hitze schmelzbar, viele ferner in hoher Temperatur flüchtig, daher sublimirbar. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt. Kein Chlormetall ist durch Kohle in höherer Temperatur reducirbar, viele aber werden durch Erhitzen im Wasserstoffgasstrome reducirt; andere durch Erhitzen mit anderen Metallen.

Ein und dasselbe Metall vermag sich mit Chlor, ähnlich wie mit Sauerstoff, in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden, und zuweilen verbindet sich ein Metall in ebenso viel Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. Ist dies nicht der Fall, so entspricht wenigstens der Chlorverbindung immer ein Oxyd des betreffenden Metalls. So haben wir z. B.

Quecksilberoxydul	$Hg_2O = Hg_2\Theta$	Quecksilberchlorür	$Hg_2Cl = Hg_2Cl_2$
Quecksilberoxyd .	$HgO = Hg\Theta$	Quecksilberchlorid	$HgCl = HgCl_2$
Eisenoxydul . . .	$FeO = Fe\Theta$	Eisenchlorür . .	$FeCl = FeCl_2$
Eisenoxyd . . .	$Fe_2O_3 = Fe_2\Theta_3$	Eisenchlorid . .	$Fe_2Cl_3 = Fe_2Cl_6$

Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Metalloxyde entsteht gewöhnlich ein dem Oxyde entsprechendes Chlormetall. So giebt Eisenoxyd und Chlorwasserstoff Eisenchlorid und Wasser:

$$Fe_2O_3 + 3\,HCl = Fe_2Cl_3 + 3\,HO,$$

oder:

$$Fe_2\Theta_3 + 6\,HCl = Fe_2Cl_6 + 3\,H_2\Theta.$$

Existirt aber ein dem gegebenen Oxyde proportionales Chlormetall nicht, so bildet sich ein niedrigeres Chlormetall und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen hätte, wenn ein dem gegebenen Oxyde entsprechendes Chlormetall gebildet wäre. So giebt Manganoxydul und Chlorwasserstoff Manganchlorür und Wasser:

$$MnO + HCl = MnCl + HO,$$

oder:

$$Mn\Theta + 2\,HCl = MnCl_2 + H_2\Theta,$$

weil ein dem Manganoxydul entsprechendes Manganchlorür existirt. Ein dem Mangansuperoxyd proportionales Mangansuperchlorid scheint aber nicht existenzfähig. Bringt man daher Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich zunächst Manganchlorür, und Chlor wird zum Theil frei:

$$MnO_2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl,$$

oder:

$$Mn\Theta_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2\Theta + 2\,Cl.$$

Vergl. Darstellung des Chlors, S. 209.

Die Nomenclatur der Chlormetalle entspricht der der Chlorverbindungen überhaupt. Das dem Oxydul eines Metalls entsprechende Chlormetall heisst Chlorür, und das dem Oxyd proportionale Chlorid. Die den Säuren entsprechenden Chlorungsstufen heissen gewöhnlich Superchlorür und Superchlorid. So führt die der Uebermangansäure proportionale Chlorungsstufe die Bezeichnung: Mangansuperchlorid. Die Chlormetalle verbinden sich nicht selten unter einander zu Doppelchlormetallen und können auch mit Oxyden Verbindungen eingehen, die man basische Chlormetalle oder Oxychloride genannt hat. Nomenclatur der Chlormetalle.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Chlormetalle einen weissen, käsigen, am Lichte sich violett färbenden Niederschlag von Chlorsilber. Derselbe ist so gut wie unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natrium. Erkennung der Chlormetalle.

Mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* entwickeln sie Chlorgas.

Brom-, Jod- und Fluormetalle. Alles von den Beziehungen des Chlors zu den Metallen und von der Bildungsweise der Chlormetalle Gesagte gilt auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Aus den Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor unter Bildung von Chlormetall ausgetrieben. Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Die Brommetalle geben mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* braunrothe Dämpfe von freiem Brom; auch *Salpetersäure* sowie *Chlorgas* setzt daraus Brom in Freiheit. Sind Spuren von Brommetallen durch Chlorgas nachzuweisen, so setzt man zur Flüssigkeit einen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann tropfenweise etwas verdünntes Chlorwasser und schüttelt. Das freiwerdende Brom löst sich dann in dem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf und färbt diese Flüssigkeiten rothgelb. *Salpetersaures Silber* erzeugt in den Auflösungen der Brommetalle einen gelblichen, käsigen, am Lichte sich grau färbenden Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak schwer löslich ist. Feuchtes *Stärkemehl* wird von freiem Brom orangegelb gefärbt. Erkennung der Brom und der

Jodmetalle geben mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* erhitzt violette Dämpfe von Jod. Aus der Auflösung der Jodmetalle wird durch *Chlor* das Jod in Freiheit gesetzt, ein Ueberschuss von Chlor bindet es aber wieder zu farblosem Chlorjod. Auch salpetrige Säure und Untersalpetersäure machen das Jod frei, welches gleichzeitig zugesetzte *Stärke* blau färbt. *Salpetersaures Silber* erzeugt in den Auflösungen der Jodmetalle einen gelblichen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak sehr schwierig löslich ist. Jodmetalle,

Aus den Fluormetallen bildet sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Flusssäure, welche Glas ätzt. der Fluormetalle.

Schwefelmetalle. Der Schwefel hat zu den Metallen ebenfalls eine sehr grosse Verwandtschaft und die meisten lassen sich mit Schwefel direct bei höherer Temperatur, wenn sie damit erhitzt werden, verbinden. Nicht Schwefelmetalle.

selten ist diese Vereinigung, ähnlich wie beim Sauerstoffgase, von Feuererscheinung begleitet. Dünnes Kupferblech z. B. verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer. Andere Bildungsweisen der Schwefelmetalle sind folgende:

Bildungsweisen der Schwefelmetalle.

1. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Metalloxyde, entweder in der Art, dass man die Oxyde in diesem Gase glüht, oder dass man das Gas in die Auflösungen der Metalloxyde leitet. Unter allen Umständen wird Wasser und Schwefelmetall gebildet:

$$PbO + HS = PbS + HO,$$

oder:

$$Pb\Theta + H_2S = PbS + H_2\Theta$$

und

$$PbNO_6 + HS = PbS + HNO_6,$$

oder:

$$Pb_2N\Theta_3 + H_2S = PbS + 2(HN\Theta_3).$$

In ähnlicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff.

2. Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Es entsteht dabei schweflige Säure, die in Gasform entweicht, und Schwefelmetall bleibt zurück.

3. Eine sehr gewöhnliche Methode der Darstellung von Schwefelmetallen besteht endlich darin, dass man die schwefelsauren Metalloxyde mit Kohle glüht. Die dabei als Reductionsmittel wirkende Kohle entzieht dem Metalloxyde und der Schwefelsäure den Sauerstoff, indem sie damit Kohlenoxydgas bildet, während das Metall sich mit dem Schwefel der Schwefelsäure vereinigt. So giebt schwefelsaures Baryum und Kohle Schwefelbaryum und Kohlenoxydgas:

$$Ba_2S_2O_8 + 8C = 2BaS + 4C_2O_2,$$

oder:

$$BaS\Theta_4 + 4\text{C} = BaS + 4\text{C}\Theta.$$

Eigenschaften.

Die Schwefelmetalle sind feste, oft sehr charakteristisch und lebhaft gefärbte Körper, die häufig natürlich im Mineralreiche vorkommen und dann gewöhnlich vollkommenen Metallglanz besitzen (Schwefelkies, Bleiglanz u. s. w.). Auch sind sie Leiter der Elektricität.

Auch mit dem Schwefel vermag sich ein Metall nicht selten in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche dann den Oxydationsstufen desselben in der Regel proportional sind. Der chemische Charakter der Schwefelmetalle entspricht dem der proportionalen Oxyde. Den elektropositiven Oxyden entsprechen Schwefelmetalle, die ebenfalls elektropositiv sind und den elektronegativen Oxyden solche, welche den Charakter elektronegativer Oxyde zeigen. Bei der wechselseitigen Einwirkung beider Arten von Schwefelmetallen entstehen die sogenannten Sulfosalze, deren Bildung der der Salze überhaupt analog ist.

Sulfosalze.

Reduction der Schwefelmetalle.

Aus den Schwefelmetallen kann man die Metalle in ähnlicher Weise, wie aus den Oxyden im regulinischen Zustande darstellen, doch gelingt dies im Allgemeinen schwieriger. So sind es namentlich nur sehr wenige Schwefelmetalle, welche durch blosses Glühen reducirt werden. Durch Glühen an der Luft (Rösten) verwandeln sich die meisten Schwefelmetalle in Metalloxyde, indem gleichzeitig ihr Schwefel zu schwefliger Säure ver-

brennt und gasförmig weggeht. Zuweilen aber oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit dem gebildeten Oxyde ein schwefelsaures Salz bildet. Die Oxydation der Schwefelmetalle durch Glühen an der Luft wird im Grossen hüttenmännisch ausgeführt und dann **Abschwefeln** oder **Rösten** genannt.

Durch Wasserstoffgas werden in höherer Temperatur die meisten Schwefelmetalle reducirt, nicht aber durch Kohle. Eine zuweilen in Anwendung kommende Reductionsmethode besteht darin, sie mit Metallen zu glühen, deren Verwandtschaft zum Schwefel die der fraglichen Metalle übertrifft. So erhält man beim Erhitzen von Schwefelquecksilber (Zinnober) mit Eisen: Schwefeleisen und metallisches Quecksilber, welch letzteres, da es flüchtig ist, abdestillirt werden kann.

Salzsäure oder *Schwefelsäure* entwickeln aus den Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung des Bleipapiers. **Erkennung der Schwefelmetalle.**

Nitroprussidnatrium ruft in ihren Auflösungen eine prachtvoll purpurviolette Färbung hervor.

Selenmetalle. Sie verhalten sich vollkommen ähnlich den Schwefelmetallen, sind häufig metallglänzend und werden gewöhnlich durch directe Einwirkung des Selens auf Metalle bei höherer Temperatur, seltener durch Fällung des Chlormetalls mit Selenwasserstoff erhalten. **Selenmetalle.**

Säuren entwickeln daraus Selenwasserstoff.

Verbindungen der Metalle mit den übrigen Metalloiden. Die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, die **Phosphormetalle**, sind im Allgemeinen noch wenig gekannt. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Vereinigung bei höherer Temperatur, oder sie bilden sich, wenn Phosphorsäure und Metalle bei Gegenwart von Kohle, oder phosphorsaure Salze des betreffenden Metalls mit Kohle geglüht werden. **Phosphormetalle.**

Die Verbindungen der Metalle mit **Kohlenstoff**, **Silicium** und **Bor** sind noch weniger studirt, wie die Phosphormetalle. Stahl und Roheisen sind die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen der Metalle.

Auch vom **Stickstoff** sind einige Metallverbindungen bekannt. Ihre Bildung erfolgt zum Theil auf directem Wege, indem man Stickstoffgas über die glühenden Metalle leitet, zum Theil auf indirectem. Eine der gewöhnlichsten indirecten Bildungsweisen derselben ist die Reduction der Metalloxyde durch Ammoniak. Es tritt dabei der Wasserstoff des Ammoniaks an den Sauerstoff der Metalloxyde, damit Wasser bildend, während der Stickstoff sich mit dem reducirten Metall vereinigt. **Stickstoffmetalle.**

Die Stickstoffmetalle sind im Allgemeinen ziemlich unbeständige, indifferente Körper, die häufig schon an feuchter Luft sich unter Ammoniakentwickelung zersetzen, einige davon sind aber sehr beständig. Sie sind im Ganzen noch unvollständig studirt. Durch Säuren werden sie im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass sich ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ammoniak vereinigt, während **Eigenschaften.**

der Sauerstoff an das Metall tritt. Das gebildete Metalloxyd und das gebildete Ammoniak vereinigen sich mit der Säure.

Wasserstoffmetalle.

Auch mit Wasserstoff scheinen sich gewisse Metalle, namentlich das Palladium, verbinden zu können. Wir kommen auf diese interessante Thatsache zurück und bemerken hier nur, dass sich der Wasserstoff in dieser Verbindung selbst wie ein Metall verhält und dieselbe also gewissermaassen eine Legirung (s. unten) darstellt von ausgesprochen metallischem Charakter. Es ist längst vermuthet, dass der Wasserstoff der Dampf eines höchst flüchtigen Metalls sein möge, womit sein eminent elektropositiver Charakter, sowie sein chemisches Verhalten völlig übereinstimmt.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Legirungen und Amalgame. Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu vereinigen.

Derartige Verbindungen erhält man durch Zusammenschmelzen der Metalle. Dabei schmelzen dieselben zwar in der Regel in allen Verhältnissen zusammen, allein es sprechen bestimmte Thatsachen dafür, dass sich Verbindungen der Metalle in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen bilden, die aber mit einem Ueberschuss des einen oder anderen Metalls zusammenschmelzen. Für eine stattfindende, wirklich chemische Vereinigung spricht der Umstand, dass die Vereinigung nicht selten von Feuererscheinung begleitet und es in gewissen Fällen möglich ist, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man im Allgemeinen Legirungen. Doch sind darunter weniger stöchiometrische Verbindungen, sondern vielmehr zusammengeschmolzene Gemenge zu verstehen. Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Legirungen und Amalgame

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Metalle: sie zeigen Metallglanz, sind schmelzbar, hämmerbar, dehnbar etc., gute Wärme- und Elektricitätsleiter, sind als solche nicht in Wasser löslich u. s. w.

zeigen den Charakter der Metallität.

Im Allgemeinen sind die Legirungen als gewissermaassen neue Metalle zu betrachten, deren Eigenschaften Mittel aus den sie zusammensetzenden Metallen darstellen.

Ihre Farbe ist verschieden, ihre Härte meist grösser als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt dagegen niedriger, zuweilen auch niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt das Blei bei 325°C., das Wismuth bei 265° C. und das Zinn bei 228° C., während eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schon bei 98°C., also einer Temperatur schmilzt, die noch nicht einmal so hoch wie die des kochenden Wassers und viel niedriger ist, wie die des leichtest schmelzbaren Metalls der Mischung: des Zinns. Wegen ihrer Leichtflüssigkeit werden die Legirungen häufig zum Löthen angewendet und dann Lothe genannt.

Loth und Löthen.

Die Zähigkeit der Legirungen ist dagegen in der Regel bedeutender, wie jene ihrer einzelnen Bestandtheile. So ist z. B. eine Mischung von 12 Thln. Blei und 1 Thl. Zink doppelt so zähe als Zink. Die Legirungen leiten im Allgemeinen die Elektricität schlechter als die Metalle, aus denen sie zusammengesetzt sind, und ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Ihr Volumgewicht ist meist grösser als das mittlere Volumgewicht der angewandten Metalle. Es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung oder Volumverminderung, wie sie gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung eintritt. Doch giebt es von dieser Regel auch Ausnahmen. Bei der Vereinigung der Metalle während des Schmelzens wird ferner häufig eine sehr beträchtliche Menge von Wärme frei. So entsteht z. B. eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Blättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden.

Arsen- und Antimonlegirungen

Arsen und Antimon als metallähnliche Körper bilden ebenfalls mit Metallen mannigfache Legirungen. Die Legirungen des Arsens sind weiss oder röthlich, vollkommen metallglänzend, leicht schmelzbar und spröde. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln sie theils arsenige Säure, theils verwandeln sie sich in arsensaure Metallsalze. Mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, geben sie ebenfalls arsensaure Metallsalze. Mit salpetersaurem Kalium geschmolzen, liefern sie arsensaures Kalium. Auch das Antimon legirt sich leicht mit den Metallen, zuweilen unter Feuererscheinung. Die Antimonlegirungen sind in der Regel von weisser Farbe, haben ausgezeichneten Metallglanz, und sind bei vorwaltendem Antimongehalt spröde. Werden sie mit Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, oder das sogenannte antimonsaure Antimonoxyd als weisses Pulver ab. Mit Salpeter geschmolzen liefern sie antimonsaures Kalium.

Amalgame

Amalgame werden, wie bereits oben erwähnt, die Legirungen der Metalle mit Quecksilber genannt. Die Amalgame sind entweder feste oder teigartig weiche Körper (daher der ältere Name Quickbrei für Amalgame) von ausgesprochenem Metallglanze. Wie man sie gewöhnlich darstellt, sind sie ebensowenig wie die Legirungen als reine chemische Verbindungen, sondern vielmehr als Lösungen solcher Verbindungen in überschüssigem Quecksilber zu betrachten.

Die Amalgame sind im Ganzen noch wenig untersucht.

Beispiele technisch wichtiger Legirungen und Amalgame.

Legirungen und Amalgame finden eine sehr ausgebreitete technische Anwendung. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Legirungen erwähnen wir Beispiels halber das Messing, Glocken- und Kanonenmetall, Tomback, Neusilber, von den Amalgamen das Zinnamalgam (Spiegelbeleg).

Salze.

Nach der von uns bereits S. 128 gegebenen Definition sind Salze durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandene Verbin-

dungen, in welchen sich die gegensätzlichen Eigenschaften beider genannter Körpergruppen mehr oder weniger vollständig ausgeglichen haben, und welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach als Säuren betrachtet werden müssen, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ganz oder zum Theil ersetzt ist.

Diese Definition ist in der That die umfassendste und zugleich diejenige, die auf rein thatsächlicher, nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage ruht.

Wasserstoff-, Oxy- und Sulfosäuren.

Betrachten wir die Säuren vom Standpunkte ihrer chemischen Zusammensetzung, so finden wir, dass ihr Wasserstoff in einigen mit sogenannten Elementen verbunden ist; so ist in der Salzsäure der Wasserstoff verbunden mit dem für einfach gehaltenen Chlor, in der Bromwasserstoffsäure mit dem für einfach gehaltenen Brom u. s. w., während in anderen der Wasserstoff mit als zusammengesetzt erkannten Körpern: mit Atomgruppen, vereinigt erscheint. Säuren der letzteren Art sind die Salpetersäure, in welcher H mit $N\Theta_3$, die Schwefelsäure, in welcher H_2 mit $S\Theta_4$ verbunden sind. Die Atomgruppen, welche in Säuren der letzteren Art mit Wasserstoff vereinigt sind, enthalten entweder als einen Bestandtheil Sauerstoff und werden dann auch wohl Oxysäuren genannt, oder sie enthalten keinen Sauerstoff, sondern Schwefel und führen dann den Namen Sulfosäuren. Ein Beispiel einer solchen ist die allerdings nur als Anhydrid und in ihren Salzen bekannte Sulfocarbonsäure, $H_2\ominus S_3$.

Zur Vermeidung jedes Missverständnisses muss jedoch hervorgehoben werden, dass durch diese ganz allgemein gehaltenen Definitionen die Frage: wie man sich in den Oxy- und Sulfosäuren den Wasserstoff mit dem Säurereste verbunden denkt, ganz unberührt bleibt. Wir werden später in der organischen Chemie diese Frage näher ins Auge zu fassen vielfach Gelegenheit haben und bemerken hier nur so viel, dass in den Oxysäuren der durch Metalle vertretbare Wasserstoff in näherer Bindung mit extraradicalem Sauerstoff, in den Sulfosäuren mit ebenfalls nicht dem Radicale angehörigem Schwefel steht. So werden wir dann unter Anwendung der neueren Atomgewichte die Formel der Schwefelsäure $S\Theta_2''\left\}\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, jene der Sulfocarbonsäure $\ominus S\left\}\begin{matrix}SH\\ SH\end{matrix}\right.$ schreiben, aus denen ohne Weiteres folgt, dass wir in beiden Säuren den Sauerstoff und beziehentlich den Schwefel als nur zum Theile dem Radicale angehörig, zum anderen Theile aber mit dem Wasserstoff in näherer Bindung annehmen.

Basen nennen wir im Allgemeinen solche Körper, welche bei ihrer Einwirkung auf Säuren Salze liefern können; nach der Definition der Salze müssen es daher Metalle oder Metallverbindungen sein.

Bildungsweisen der Salze.

Die Erfahrung lehrt, dass Salze gebildet werden bei der Einwirkung von Metallen, Metalloxyden, Metallhydroxyden (Metalloxydhydraten) auf Säuren, sodann, bei der Einwirkung von Schwefelmetallen auf Sulfosäuren. Den stärksten basischen Charakter, d. h. die grösste Gegensätzlichkeit der Eigenschaften gegenüber jenen der Säuren, zeigen die sogenannten

Hydroxyde der Metalle, auch wohl nach der älteren Theorie vielfach **Metalloxydhydrate** genannt.

Man unterscheidet zunächst drei Hauptgruppen von Salzen:

1. Solche, in welchen das Metall mit sogenannten Elementen (Chlor, Brom etc.), verbunden ist, und welche daher **binär** zusammengesetzt sind. Man hat sie früher **Haloidsalze** genannt, da man die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor unter der Bezeichnung **Salzbildner** oder **Halogene** zusammenfasste. Sie fallen zusammen mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetallen. **Haloid-, Oxy- und Sulfosalze.**
2. Solche, in welchen das Metall mit Atomgruppen verbunden ist, und welche daher mindestens **ternär** zusammengesetzt sind. Man nennt sie **Oxysalze** (und nannte sie früher **Sauerstoffsalze**), wenn die Atomgruppe eine sauerstoffhaltige ist, man nennt sie **Sulfosalze**, wenn dieselbe für Sauerstoff Schwefel enthält.

   Die Stellung des Metalls in den Salzen ist dieselbe wie jene des Wasserstoffs in den Säuren. Was wir über die durch extraradicalen Sauerstoff, resp. Schwefel vermittelte Bindung des Wasserstoffs in den Oxy- und Sulfosäuren erwähnten, gilt daher natürlich auch für die nähere Bindung der Metalle in den Oxy- und Sulfosalzen.

3. Eine weitere Unterscheidung der Salze ist bedingt durch die Thatsache, dass verschiedene Säuren eine verschiedene Anzahl von durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatomen enthalten. **Neutrale, saure und basische Salze.**

   Säuren, welche nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, werden **einbasische** genannt.

   Säuren, welche **mehrere** Atome auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, heissen **mehrbasische**.

Hierauf gründet sich die Eintheilung der Salze in

1. neutrale oder normale Salze;
2. saure Salze.

Neutrale Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist.

Saure Salze dagegen sind solche, in denen der Wasserstoff der Säure **nur zum Theil** durch Metalle ersetzt ist.

Hieraus folgt von selbst, dass **einbasische Säuren** keine sauren, sondern nur neutrale Salze geben können, da ja bei ihnen von einer nur **theilweisen** Vertretung des Wasserstoffs nicht die Rede sein kann.

Die Salze der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Salpetersäure sind selbstverständlich normale oder neutrale; sie enthalten keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr.

Mehrbasische Säuren dagegen können neutrale und saure Salze liefern, je nachdem ihre (mindestens zwei betragenden) Wasserstoffatome ganz, oder nur zum Theil durch Metalle ersetzt werden.

Die Formel der Schwefelsäure ist mit Benutzung der neueren Atomgewichte:

$$H_2SO_4,$$

sie ist demnach eine zweibasische Säure.

Wirkt auf die Schwefelsäure 1 Mol. Kaliumhydroxyd, KHO, ein, so erhält man nach der Formelgleichung

$$H_2SO_4 + KHO = KHSO_4 + H_2O$$

das Salz $HKSO_4$; saures schwefelsaures Kalium, d. h. Schwefelsäure, in welcher von den beiden H-Atomen nur eines durch 1 Atom K ersetzt ist. In diesem Salze sind nun auch wirklich die für Säuren charakteristischen Eigenschaften der Schwefelsäure keineswegs völlig ausgeglichen; das Salz röthet Lackmus, schmeckt sauer etc. Lässt man aber auf saures schwefelsaures Kalium abermals ein Molekül Kaliumhydroxyd einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung:

$$KHSO_4 + KHO = K_2SO_4 + H_2O,$$

das neutrale oder normale schwefelsaure Kalium, ein Salz, in welchem keines der für Säuren charakteristischen Merkmale mehr aufzufinden ist.

Die sauren Salze werden im Gegensatze zu den neutralen auch wohl anormale genannt. Zu letzteren gehören aber jedenfalls auch und zwar mit grösserem Rechte die

Basische Salze.

Basischen Salze. Im Allgemeinen verstehen wir unter basischen Salzen solche anormale Salze, die man nach ihrer Zusammensetzung als Verbindungen von Neutralsalzen mit Oxyden derjenigen Metalle betrachten könnte, welche das neutrale Salz bereits enthält, wobei man beobachtet, dass die Menge des im Oxyde enthaltenen Metalls der im Salze bereits vorhandenen gleich ist, oder zu ihr wenigstens in einem einfachen Verhältnisse steht.

Der Begriff der basischen Salze ist aber ein ziemlich unsicherer, da die Constitution dieser Salze noch wenig aufgeklärt, und die von der sogenannten modernen Chemie dafür gegebene Begriffsbestimmung weder den Thatsachen völlig entsprechend, noch allgemein durchführbar ist.

Begriff der Neutralität.

Der Begriff der Neutralität der Salze war ursprünglich ein rein empirischer und daraus abgeleitet, dass, wenn man gewisse Säuren mit gewissen Basen zusammenbringt, bei richtigem Mischungsverhältnisse Salze entstehen, die sich in Bezug auf Geschmack und Reaction auf Pflanzenpapiere vollkommen neutral, d. h. indifferent verhalten, die ebensowohl rothes als blaues Lackmuspapier unverändert lassen. Solche Salze aber entstehen nur bei der Einwirkung von Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Charakters, also bei der Vereinigung

starker Säuren mit starken Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollkommen aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen vereinigen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen, und solche Salze sind nie neutral in dem Sinne, dass sie Pflanzenfarbstoffe unverändert liessen und weder sauer noch laugenhaft schmeckten. Vielmehr zeigen sie saure Reaction, wenn eine starke Säure mit einer schwachen Basis, und basische Reaction, wenn eine starke Basis mit einer schwachen Säure darin verbunden ist. So besitzen alle Salze der Schwefelsäure mit schwachen Basen noch gewissermaassen saure Eigenschaften und reagiren sauer: so die schwefelsaure Thonerde —, das schwefelsaure Eisenoxyd u. a. m.; umgekehrt zeigen alle Salze des Kaliums mit schwachen Säuren noch einen ausgesprochen basischen Charakter, so das kohlensaure Kalium, welches beinahe alle Eigenschaften des freien Kaliumoxydes, nur im gemilderten Grade, zeigt.

Doppelsalze.

Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Metalle enthalten, vermögen sich mit einander ebenfalls zu Verbindungen dritter Ordnung zu vereinigen. Derartige Verbindungen zweier neutraler Salze, welche eine und dieselbe Säure, aber verschiedene Metalle enthalten, nennen wir Doppelsalze. So ist das schwefelsaure Kalium, welches schon wiederholt als Beispiel dienen musste, ein neutrales Salz, ebenso aber ist das schwefelsaure Aluminium ein neutrales Salz. Diese beiden Salze vereinigen sich mit einander zu einem Doppelsalze, welches im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Alaun bekannt ist.

Nomenclatur der Salze.

Auf keinem Gebiete in der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle angewandten Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, die, Ausdruck eines consequent durchgeführten Systems, so lange dieses allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint.

Die ältere und auch heute noch vielfach übliche Nomenclatur der sogenannten Sauerstoffsalze (Oxysalze) ist nämlich der Ausdruck des dualistischen Systems, welches in den Sauerstoffsäuren Säurehydrate, d. h. Verbindungen der Säureanhydride mit Wasser, und in der Salzbildung die Vertretung des sogenannten basischen Wassers durch Metalloxyde sah.

Durch Kaliumoxyd verwandelt sich das Salpetersäurehydrat unter Abscheidung von Wasser in salpetersaures Kaliumoxyd, durch Einwirkung von Kaliumoxyd auf Schwefelsäurehydrat dieses entweder in saures oder neutrales schwefelsaures Kaliumoxyd u. s. w. Die ältere Nomenclatur der Salze war demnach sehr einfach: man bildete sie, indem man den Namen der Säure in ein Adjectivum verwandelte und dem

als Substantiv fungirenden Namen des Metalloxydes vorsetzte, also schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Bleioxyd, phosphorsaures Calciumoxyd, womit die lateinischen Bezeichnungen: Cuprum oxydatum sulfuricum, Plumbum oxydatum nitricum, Kalium oxydatum sulfuricum völlig im Einklange sind. Neben diesen wissenschaftlichen Namen laufen aber von jeher ebensowohl lateinische wie deutsche empirische einher: so Gyps für schwefelsauren Kalk, Salpeter oder Nitrum für salpetersaures Kaliumoxyd, Alaun oder Alumen für schwefelsaures Thonerde-Kali u. s. w. Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt aber diese Nomenclatur durchaus nicht; denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde, mehr enthalten. Aber ebenso wenig correct sind die in Berücksichtigung der modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen: Kaliumnitrat für das salpetersaure Kalium, Calciumsulfat für das schwefelsaure Calcium trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr. Die ältere Nomenclatur wird uns auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen.

Eigenschaften der Salze.

Was sich über die Eigenschaften der Salze im Allgemeinen anführen lässt, ist Folgendes:

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur meist feste Körper, zum grossen Theil krystallisirbar, doch häufig auch amorph, gefärbt oder farblos. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Base gebildeten Salze sind ungefärbt. Eine Basis von bestimmter Farbe dagegen bildet mit den farblosen Säuren meist gefärbte Salze, welche, aus Wasser krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen. Gefärbte Säuren bilden mit ungefärbten Basen Salze, deren Farbe sich gewöhnlich jener der freien Säure mehr oder weniger nähert.

Die Salze zeigen meist einen bestimmten, sehr ausgesprochenen Geschmack, der jedoch gewöhnlich von der Basis abhängig ist. Einige, wie die Natriumsalze, schmecken rein „salzig“ (wie Kochsalz), andere salzig und etwas bitter zugleich (Kaliumsalze), wieder andere intensiv bitter, wie die Magnesiumsalze, einige süss, andere herbe zusammenziehend (metallisch) u. s. w. In einigen Fällen ist jedoch der Geschmack der Salze von dem der Säure abhängig, was z. B. bei den schwefligsauren Salzen der Fall ist.

In höherer Temperatur verhalten sich die Salze sehr verschieden. Einige verändern sich dabei nicht, andere schmelzen, die einen sind flüchtig, die anderen feuerbeständig, wieder andere werden dabei zersetzt.

Verhalten der Salze gegen Wasser.

Ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die Salze ist das Wasser. In der That lösen sich in Wasser sehr viele Salze auf, während andere darin allerdings unlöslich sind. Einige lösen sich auch in Alkohol und Aether

zwei Flüssigkeiten, auf, welche wir erst in der organischen Chemie näher besprechen können. Im Allgemeinen nimmt die Auflöslichkeit der Salze mit der Temperatur zu; doch giebt es von dieser Regel bemerkenswerthe Ausnahmen. Einige sind so sehr auflöslich in Wasser, dass sie selbes der Luft zu entziehen vermögen; sie zerfliessen an der Luft. **Zerfliessliche Salze.**

Viele Salze verbinden sich, wenn sie aus Wasser krystallisiren, mit einem Theile dieses Wassers chemisch und enthalten es dann als wesentlichen Bestandtheil. Da dieses chemisch gebundene Wasser in einer ganz bestimmten Beziehung zur Krystallform der Salze steht, so führt es den Namen Krystallwasser. Die Menge desselben lässt sich stets in Verbindungsgewichten ausdrücken, und steht zur Anzahl der in dem Salze enthaltenen Säure- oder Basenverbindungsgewichte in einem einfachen Verhältnisse. Das Krystallwasser folgt demnach dem Gesetze der chemischen Proportionen. Die Menge von Krystallwasser, welche ein Salz bei seiner Krystallisation in derselben Temperatur und aus der nämlichen Flüssigkeit aufnimmt, ist stets gleich gross. Bei verschiedener Temperatur dagegen kann sich ein und dasselbe Salz, aus der nämlichen Flüssigkeit krystallisirend, mit verschiedenen Wassermengen chemisch vereinigen, und dann auch in verschiedenen Formen krystallisiren. So kann das schwefelsaure Manganoxydul je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit 4, 5 und 7 Verb.-Gew. Krystallwasser erhalten werden und zeigt je nach der Menge des Krystallwassers verschiedene Krystallform. Die Menge des Krystallwassers beträgt zuweilen bis zu 24 Verb.-Gew., welches oft mehr als die Hälfte des Gewichtes der Salze ausmacht. Andere krystallisirbare Salze dagegen enthalten kein Krystallwasser; solche Salze nennt man wasserfreie. Den Krystallwasser enthaltenden Salzen kann dasselbe durch höhere Temperatur wieder entzogen und es können diese Salze daher durch Erhitzen ebenfalls wasserfrei erhalten werden. So kann man das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen bis auf 300°C. wasserfrei erhalten. Andere Salze dagegen verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft, wobei die Krystalle undurchsichtig werden und zu Pulver zerfallen. Man nennt dies das Verwittern der Salze. Beim Uebergiessen mit Wasser nehmen manche auf die eine oder andere Weise wasserfrei gemachte Salze ihr Krystallwasser wieder auf. Hierauf beruht z. B. das Erhärten des gebrannten Gypses beim Uebergiessen mit Wasser.

Krystallwasser.

Wasserfreie Salze.

Verwittern der Salze.

Wenn man Krystallwasser enthaltenden Salzen ersteres durch Erhitzen entzieht, so beobachtet man, dass ein Theil dieses Wassers viel leichter weggeht, wie der andere, dass z. B. ein Theil dieses Wassers schon bei 100°C. oder einer wenig höheren Temperatur sich vom Salze trennt, während der andere erst bei einer Temperatur von 250°C. oder etwa gar erst bei Rothglühhitze fortgeht. Da nun häufig durch Austreibung dieses inniger gebundenen Wassers die Natur des Salzes sich wesentlich ändert, so betrachtet man es als zur Constitution der Salze in einer

Constitutionswasser. bestimmten Beziehung stehend und nennt es **Constitutions-** oder **Halhydratwasser.**

Salze, welche Krystallwasser enthalten, schmelzen häufig beim Erhitzen. Man sagt dann, die Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser. Beträgt die Menge des vorhandenen Wassers nur wenig mehr, als dem Krystallwassergehalte entspricht, so bleiben sie, wenn der Zutritt von Staubtheilchen aus der Luft abgehalten wird, zuweilen auch nach dem Erkalten gelöst; so wie aber fremde feste Körper, und sei es auch nur Staub, aus der Luft in die Lösung gelangen, so erstarrt ganz plötzlich die ganze Masse zu einem Krystallbrei, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung eintritt.

Verhalten der Salze gegen Säuren. Bringt man zu einem Salze dieselbe Säure, welche es bereits enthält, so bildet sich entweder ein saures Salz, oder es findet keine chemische Einwirkung statt, das Salz löst sich aber in der zugesetzten Säure auf.

Bringt man zu einem Salze dagegen eine andere Säure, so findet häufig eine chemische Einwirkung statt, die darin besteht, dass die zugesetzte Säure sich mit dem im Salze enthaltenen Metalle vereinigt, während die Säure des ursprünglichen Salzes frei wird (einfache Wahlverwandtschaft). Dieses findet statt:

1. Wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.
2. Wenn die zugesetzte Säure eine stärkere ist.
3. Wenn die im Salze enthalten gewesene Säure eine flüchtigere ist.

Wirkt eine gasförmige Säure auf das Salz einer anderen gasförmigen Säure und sind beide Säuren in Wasser wenig löslich und von nahezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in grösserer Menge vorhandene Säure die andere.

Verhalten der Salze gegen Basen. Sowie man die Wirkungen der Säuren auf die Salze im Allgemeinen dahin formuliren kann, dass unter Umständen dadurch chemische Zersetzungen hervorgerufen werden, wodurch die Säure des Salzes durch die neu hinzukommende verdrängt wird, so findet eine ähnliche Beziehung der Basen zu den Salzen statt. Wird eine Base zu einem Salze gesetzt, welche das Salz bereits enthält, so bildet sich entweder ein basischeres Salz, oder wenn das Salz ein saures war, ein neutrales, oder endlich, es findet keinerlei Einwirkung statt.

Ist dagegen die zugesetzte Base eine andere, wie die im Salze bereits enthaltene ,so wird sehr häufig die im Salze enthaltene Base ausgeschieden, während die neu hinzukommende mit der Säure ein neues Salz bildet. Dies findet namentlich dann statt, wenn die dabei sich bildenden Verbindungen unlöslich sind, die zugesetzte Base einen stärker ausgesprochenen basischen Charakter besitzt, oder endlich die im Salze enthaltene Base eine flüchtige oder flüchtigere ist.

Gegenseitige Einwirkung der Salze auf einander. Beim Vermischen zweier verschiedener in Lösung befindlicher Salze können folgende Vorgänge stattfinden:

1. Die beiden Salze verbinden sich zu einem Doppelsalze. Dies geschieht aber nur dann, wenn die beiden Salze zwar verschiedene Metalle, aber dieselbe Säure enthalten. So verbindet sich das schwefelsaure Kalium mit dem schwefelsauren Aluminium zu einem unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze.

2. Es findet eine doppelte Zersetzung der beiden Salze in der Weise statt, dass die Säuren ihre Metalle vertauschen und zwei neue Salze entstehen (doppelte Wahlverwandtschaft). In diesem Falle entstehen aus zwei neutralen Salzen wieder zwei neutrale Salze, denn beide Salze zersetzen sich dabei im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte.

Vermischt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Blei, so bildet sich salpetersaures Kupfer, welches aufgelöst bleibt, und schwefelsaures Blei, welches sich unlöslich abscheidet.

Derartige Doppelzersetzungen finden auch häufig auf sogenanntem trockenen Wege statt, wenn man nämlich die betreffenden trockenen Salze, innig gemischt, erhitzt.

Zerlegung der Salze durch den galvanischen Strom.

Durch den galvanischen Strom werden alle Salze, namentlich in wässeriger Lösung, oder geschmolzen, leicht zersetzt. Der elektropositive Bestandtheil oder das Metall geht an den negativen, der elektronegative Bestandtheil oder das elektronegative Element (z. B. Chlor) an den positiven Pol. Wir haben bereits weiter oben auseinandergesetzt, wie man sich bei Verbindungen von zweifelhaftem Charakter des Stromes bedient, um über ihren Charakter ein Urtheil zu gewinnen.

Charakteristik der Oxysalze der wichtigeren Säuren.

Salpetersaure Salze.

Salpetersaure Salze. Die meisten davon sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung sehr sauerstoffreicher Producte, indem dabei eine Zerlegung in salpetrigsaure Salze und freien Sauerstoff, oder in salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd einerseits, und Sauerstoff andererseits stattfindet. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Sie sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit *Schwefelsäure* werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäure zerlegt (ein Beispiel der Einwirkung der Säuren auf Salze). Setzt man der Mischung des salpetersauren Salzes und der Schwefelsäure vor dem Erhitzen ein wenig *Kupferfeile* zu, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen giebt. Vermischt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes

mit concentrirter *Schwefelsäure* und einigen Tropfen *Indigolösung*, so wird bei gelindem Erwärmen die Indigolösung entfärbt.

Salpetrigsaure Salze.

Salpetrigsaure Salze. Sie zersetzen sich beim Erhitzen wie die salpetersauren Salze und entwickeln, mit *verdünnter Schwefelsäure* erwärmt, Stickoxydgas und Salpetersäuredampf. Sie sind grossentheils in Wasser löslich. Die wässerige Lösung derselben mit *verdünnter Schwefelsäure*, *Jodkalium-* und *Stärkekleister* versetzt, färbt sich blau. (Empfindlichste Reaction auf salpetrige Säure.)

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Salze. Die meisten davon sind in Wasser löslich, einige aber darin schwer oder gänzlich unlöslich. Die unlöslichen sind meist weiss. Beim Erhitzen werden einige nicht zersetzt, die meisten zersetzen sich aber in der Art, dass die Schwefelsäure entweder als Schwefelsäureanhydrid entweicht, oder in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Beim Glühen mit Kohle werden sie meist unter Bildung von Schwefelmetall reducirt, indem der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Oxydation der Kohle verwendet wird, und das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. Zuweilen ist jedoch diese Zersetzung complicirterer Art.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den Auflösungen von *Baryumsalzen* einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Schwefligsaure Salze.

Schwefligsaure Salze. Nur einige davon sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie entweder in der Weise zersetzt, dass schwefelsaure Salze und Schwefelmetall entstehen, oder sie entwickeln schweflige Säure und hinterlassen Metalloxyde als Rückstand. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickeln sie schwefligsaures Gas; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure gehen sie in schwefelsaure Salze über. Aehnlich wirkt darauf Chlor ein. Die löslichen schwefligsauren Salze nehmen auch durch blosses Stehen an der Luft Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze. Sie sind alle in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln einige schweflige Säure und lassen schwefelsaures Salz im Rückstand; andere werden vollständiger zersetzt, indem Metalloxyd als Rückstand bleibt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Durch Baryumsalze werden sie nicht gefällt.

Unterschwefligsaure Salze.

Unterschwefligsaure Salze. Meist in Wasser löslich. In der Hitze werden sie in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle zerlegt. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Durch concentrirte Salpetersäure und durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt.

Phosphorsaure Salze.

Phosphorsaure Salze. Die neutralen phosphorsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich (nur die phosphorsauren Alkalien sind darin löslich), werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure werden sie unter Freiwerden von Phosphor reducirt. Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure geben

mit einer Auflösung von *salpetersaurem Silber* einen gelben, die der zwei- und einbasischen Phosphorsäure einen weissen Niederschlag.

Phosphorigsaure Salze. Ebenfalls in Wasser meist unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in der Art, dass Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht, während ein phosphorsaures Salz im Rückstande bleibt. Durch Salpetersäure und durch Chlor gehen sie in phosphorsaure Salze über. Sie sind kräftige Reductionsmittel, und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen. Phosphorigsaure Salze.

Unterphosphorigsaure Salze. Verhalten sich in der Hitze ähnlich wie die phosphorigsauren. Sie unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen vorzugsweise dadurch, dass sie Baryumsalze nicht fällen, während die neutralen phosphorigsauren Salze damit Niederschläge geben. Unterphosphorigsaure Salze.

Arsenigsaure Salze. Die arsenigsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph und, mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien, in Wasser unlöslich. Die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure leicht aufgenommen. Beim Glühen werden sie alle zersetzt und zwar zerfallen sie dabei entweder in sich verflüchtigendes Arsen und ein arsensaures Salz, oder in arsenige Säure, die sich verflüchtigt und in zurückbleibendes Metalloxyd. Arsenigsaure Salze.

In den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze erzeugt *Schwefelwasserstoffgas* einen hellgelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen, leicht löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak; die wässerigen Auflösungen der arsenigsauren Salze werden ferner durch *salpetersaures Silber* gelb als arsenigsaures Silber, durch *schwefelsaures Kupfer* als blaugrünes arsenigsaures Kupfer gefällt. *Kalkwasser* oder lösliche Kalksalze erzeugen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Calcium.

Durch reducirende Agentien, wie Kohle, Cyankalium, wird aus den arsenigsauren Salzen Arsen abgeschieden; dagegen gehen sie beim Kochen mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Salpeter in arsensaure Salze über.

Auf der Unlöslichkeit der arsenigsauren Bittererde und des arsenigsauren Eisenoxyds beruht die Anwendung des Eisenoxydhydrats und der Bittererde als Gegengift bei Arsenikvergiftungen. Die arsenige Säure wirkt nämlich nur durch ihre Aufnahme ins Blut als Gift; wird sie aber rechtzeitig in eine unlösliche Verbindung übergeführt, so wird sie dadurch unschädlich, indem sie nicht weiter mehr in das Blut resorbirt werden kann.

Arsensaure Salze. Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich, nur die mit alkalischer Basis sind darin löslich. Die in Wasser unlöslichen lösen sich in Salzsäure auf. In der Glühhitze werden sie nicht, oder nur schwierig zersetzt. In den auf + 60° C. erwärmten Auflösungen der arsensauren Alkalien erzeugt *Schwefelwasserstoff* nur sehr allmählich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Fällung durch dieses Reagens statt. *Salpetersaures Silber* giebt in den wässerigen Lösungen der arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, *schwefelsaures* Arsensaure Salze.

Kupfer einen blaugrünen von arsensaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung der Arsensäure oder eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes *schwefelsaure Bittererde*, *Salmiak* und *Ammoniak*, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Bittererde.

Von den arsensauren Salzen kommen einige im Mineralreiche vor.

Antimonoxydsalze.

Antimonoxydsalze. Die Antimonoxydsalze erhält man durch Einwirkung der Säuren auf Antimon oder auf Antimonoxyd. Sie sind farblos oder gelblich, zeigen metallischen Geschmack und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. In Wasser sind sie meist unlöslich, einige lösen sich aber in Salzsäure auf. In ihren Auflösungen erzeugt *Schwefelwasserstoff* einen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon. Durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. Gegenwart von Weinsäure verhindert diese Fällung. Mit organischsauren Salzen bildet das Antimonoxyd zum Theil lösliche Doppelsalze, von welchen das weinsaure Antimonoxyd-Kalium, der Brechweinstein, als Arzneimittel wichtig ist. Wir werden dieses Salz in der organischen Chemie näher kennen lernen.

Antimonsaure Salze.

Antimonsaure Salze. Die antimonsauren Salze sind grösstentheils ungefärbt, meist in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der antimonsauren Alkalien, und werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Aus ihren Lösungen fällen Säuren Antimonsäurehydrat.

Chlorsaure Salze.

Chlorsaure Salze. Verlieren erhitzt ihren Sauerstoff und lassen Chlormetall als Rückstand. Mit Kohle, Schwefel und anderen verbrennlichen Substanzen, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, detoniren sie heftig und sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie ein gelbes Gas: die sehr explosive Unterchlorsäure. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verbrennlichen oder organischen Körpern erhitzt, oder auch nur zerrieben, heftig zu explodiren, sind die chlorsauren Salze mit grosser Vorsicht zu handhabende Körper.

Ueberchlorsaure Salze.

Ueberchlorsaure Salze. Verhalten sich sehr ähnlich den chlorsauren Salzen. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberchlorsäure in der Kälte nicht, auch Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen wässerige Lösungen von Ueberchlorsäure und überchlorsauren Salzen nicht; zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (unterscheidende Reaction von allen übrigen Säuren des Chlors).

Unterchlorigsaure Salze.

Unterchlorigsaure Salze. Sie zeigen alle den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen bleichen organische Farbstoffe, z. B. Lackmus und Indigo; sie werden technisch als Bleichmittel verwendet. Sie verhalten sich als kräftige Oxydationsmittel.

Brom- und jodsaure Salze.

Brom- und jodsaure Salze. Verhalten sich im Allgemeinen wie die chlorsauren Salze. Durch schweflige Säure werden sie zu Brom- und Jodmetallen reducirt.

Kohlensaure Salze.

Kohlensaure Salze. Die meisten neutralen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Kohlensäure, oder in mit Kohlen-

säure gesättigtem Wasser auf. Bei starkem Erhitzen verlieren die meisten mehr oder weniger leicht die Kohlensäure, welche als Gas (Anhydrid) entweicht. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf, indem sie Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser geleitet, darin einen weissen Niederschlag erzeugt.

Borsaure Salze.

Borsaure Salze. Meist in Wasser unlöslich. In der Hitze schmelzen sie zu farblosen durchsichtigen, glasartigen Massen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure Zersetzung, unter Abscheidung von Borsäure in Krystallen. Uebergiesst man sie mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und zündet letzteren an, so brennt er mit grüngesäumter Flamme.

Kieselsaure Salze.

Kieselsaure Salze. Sie werden auch *Silicate* genannt. Die meisten sind in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie; jedoch bedürfen einige dazu einer sehr hohen Temperatur. Aus den löslichen wird durch Säuren die Kieselsäure als Kieselgallerte ausgeschieden. Die unlöslichen werden zum Theil schon beim Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt (aufgeschlossen); viele aber können durch Kochen mit Säuren nicht aufgeschlossen werden. Um diese aufzuschliessen, muss man sie mit kohlensauren Alkalien schmelzen. Mit Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erwärmt, oder der Einwirkung der Flusssäuredämpfe ausgesetzt, entwickeln alle kieselsauren Salze Fluorkieselgas.

Selensaure und selenigsaure Salze

Selensaure und selenigsaure Salze. Auf Kohle erhitzt, entwickeln sie den Geruch nach Selen und werden zu Selenmetallen reducirt. Aus den selenigsauren Salzen wird durch *schweflige Säure* rothes Selen abgeschieden. Zu *Baryumsalzen* verhalten sich die selensauren Salze wie die schwefelsauren. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure werden die selensauren Salze zu selenigsauren reducirt.

Sulfosalze.

Sulfosalze.

Gewisse Schwefelmetalle (Sulfobasen) können sich mit anderen Schwefelmetallen, oder auch wohl mit gewissen Schwefelverbindungen der Metalloide (Sulfosäuren) zu Verbindungen vereinigen, die sich ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen verhalten und in welchen, ähnlich wie in letzteren, der eine Bestandtheil sich *elektropositiv* und der andere *elektronegativ* verhält, in welchen daher das eine Schwefelmetall sich wie eine Base, d. h. wie ein basisches Oxyd, und der andere Bestandtheil wie eine Säure verhält. Wegen dieses Charakters dieser Schwefeldoppelverbindungen werden sie Sulfosalze genannt.

Die Sulfosalze sind den Sauerstoffsalzen in der Regel proportional zusammengesetzt.

Bezüglich ihrer Zusammensetzung gestatten die Sulfosalze dieselben Betrachtungen wie die Sauerstoffsalze. Man kann sie nach der älteren dualistischen Theorie als Verbindungen elektropositiver und elektronegativer Sulfide auffassen und, sowie man die Formel des arsenigsauren Kaliumoxydes von diesem Standpunkte aus schreibt:

$$3\,KO,\,AsO_3,$$

so kann man die des proportional zusammengesetzten Sulfosalzes: des *sulfoarsenigsauren Kaliumsulfids*, schreiben:

$$3\,KS,\,AsS_3$$

oder aber, man kann die Sulfosalze gemäss der neueren Theorie als Sulfosäuren auffassen, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist und sowie man vom Standpunkte dieser Theorie die Formel des arsenigsauren Kaliums

$$K_3\,As\,\Theta_3$$

schreibt, kann man jene des proportionalen Sulfosalzes

$$K_3\,As\,S_3$$

schreiben. Die Bildung beider Salze wäre dann ebenfalls völlig analog und würde durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

$$H_3AsΘ_3 + 3(KHΘ) = K_3AsΘ_3 + 3\,H_2Θ$$
$$H_3AsS_3 + 3(KHS) = K_3AsS_3 + 3\,H_2S.$$

Dagegen ist aber zu bemerken, dass factisch die Bildung der Sulfosalze gewöhnlich nicht auf diesem Wege erfolgt und gerade auch bei den beiden oben gewählten Beispielen nicht, da weder das Hydrat der arsenigen, noch jenes der sulfoarsenigen Säure für sich bekannt sind, man vielmehr beide Säuren nur in ihren dreibasischen Salzen und als Anhydride kennt. Die gewöhnlichste Bildungsweise der Sulfosalze führt zu einer sehr einfachen Definition der Sulfosalze: Sulfosalze sind Sauerstoffsalze oder Oxysalze, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Auch in ihren Eigenschaften bieten die Sulfosalze eine grosse Analogie mit den Sauerstoffsalzen dar. Viele davon sind krystallisirbar. Durch Sauerstoffsäuren werden sie meist in der Art zersetzt, dass sich das elektronegative Schwefelmetall abscheidet, während sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig ein Sauerstoffsalz gebildet wird. So giebt *Antimonsulfid-Schwefelnatrium* oder sulfoantimonsaures Natrium: $3\,NaS, SbS_5$ nach der älteren und Na_3SbS_4 nach der neueren Theorie, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Sulfantimonsäure oder Antimonsulfid (Goldschwefel der Pharmacie), welches als orangerother Niederschlag herausfällt, Chlornatrium und Schwefelwasserstoff, welcher als Gas entweicht:

$$3\,NaS,SbS_5 + 3\,HCl = 3\,NaCl + SbS_5 + 3\,HS,$$

oder: $$2(Na_3SbS_4) + 6\,HCl = 6\,NaCl + Sb_2S_5 + 3\,H_2S.$$

Bildungsweisen. Die Sulfosalze entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils und zwar weit häufiger durch Umsetzung von Sauerstoffsalzen mittelst Schwefelwasserstoffgas, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes Wasser bildet, während der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt. So giebt arsensaures Natrium und Schwefelwasserstoff sulfarsensaures Natrium und Wasser:

$$Na_3AsO_8 + 8HS = Na_3AsS_8 + 8HO,$$

oder:

$$Na_3As\Theta_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2\Theta.$$

Einige Sulfosalze kommen im Mineralreiche vor.

Sulfhydrate. Unter der Bezeichnung Sulfhydrate verstand die ältere Theorie Körper, welche durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf elektropositive Schwefelmetalle entstehen, und nach deren Zusammensetzung man sie als Metalloxydhydrate betrachten kann, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

So erhält man bei der Einwirkung von Wasser auf Kaliumoxyd nach der Formelgleichung:

$$KO + HO = KO, HO, \text{ d. h. Kaliumoxydhydrat,}$$

oder:

$$K_2\Theta + 2HO = 2(KH\Theta),$$

in analoger Weise aber bei der Einwirkung von Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) auf Kaliumsulfuret nach der Formelgleichung:

$$KS + HS = KS, HS, \text{ d. h. Kaliumsulfhydrat,}$$

oder:

$$K_2S + H_2S = 2(KHS).$$

Sowie die Metalloxydhydrate starke Basen sind, so erscheinen die Metallsulfhydrate als starke Sulfobasen.

Die neuere Theorie, welche zunächst das Hypothetische der Annahme von Wasser und Schwefelwasserstoff, als solcher, in diesen Körpern betont, nennt erstere Hydroxyde und letztere Hydrosulfide. Sie schreibt, wenn wir bei den gegebenen Beispielen stehen bleiben wollen, ihre Formeln empirisch $KH\Theta$ und KHS, oder betrachtet sie, auf ihre Constitution eingehend, vom Standpunkt der atomistischen Molekulartheorie als Wasser- und Schwefelwasserstoffmoleküle, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt ist:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$
Wasser	Kalium-hydroxyd	Schwefel-wasserstoff	Kalium-hydrosulfid.

Eintheilung der Metalle.

Eintheilung der Metalle.

Wir theilen die Metalle in zwei grössere Gruppen, und diese in mehrere Unterabtheilungen ein, und zwar in nachstehender Weise:

I. Leichte Metalle, mit den Unterabtheilungen:
  1. Metalle der Alkalien;
  2. Metalle der alkalischen Erden;
  3. Metalle der eigentlichen Erden.

II. Schwere Metalle, mit den Unterabtheilungen:
  1. unedle Metalle;
  2. edle Metalle.

Diese Eintheilung ist nichts weniger wie rationell, sie ist aber von einigem praktischen Werthe.

Wir werden nun nach diesem Eintheilungsprincipe die wichtigeren Metalle und ihre Verbindungen der Reihe nach beschreiben, uns aber bei der Beschreibung der Salze möglichst kurz fassen, und nur diejenigen hervorheben, welche irgend ein praktisches Interesse darbieten.

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Rubidium, Rb. Cäsium, Cs. Natrium, Na. Lithium, Li.

Allgemeiner Charakter der Alkalimetalle.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, oder doch jedenfalls sehr weich, in der Kälte hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100° C. und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100° C. und sind in der Rothgluth nicht flüchtig (Lithium). Sie sind (mit Ausnahme von Rubidium) leichter als Wasser, oxydiren sich an der Luft sehr leicht bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, und zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung.

Die Oxyde der Alkalimetalle heissen Alkalien. Die Oxydhydrate kaustische Alkalien.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien. Sie sind die stärksten Salzbasen und verbinden sich mit Wasser zu den Hydraten oder Hydroxyden der Alkalien, welche auch kaustische Alkalien genannt werden. Diese haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe, wirken kaustisch und sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen färben geröthete Lackmustinctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun (alkalische Reaction). Die Hxdroxyde der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber erst in sehr hohen Temperaturen, und verlieren auch beim stärksten Erhitzen kein Wasser. Sie ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Sämmtliche Glieder der Gruppe sind einwerthig (wie Wasserstoff, Chlor etc.).

Kalium.

Symb. K. Verbindungsgewicht = 39. Atomgewicht = 39. Specifisches Gewicht 0·865.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei + 62·5° C. zu einer Flüssigkeit schmelzend, in der Rothglühhitze verdampfend und ein grünes Gas bildend. Ist sonach bei Rothglühhitze destillirbar. Es kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden und zwar in Krystallen des quadratischen Systems.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass es an der Luft sogleich anläuft, indem es sich dabei nämlich zu Kaliumoxyd oxydirt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich und verbrennt mit Flamme. Diese Erscheinung beruht darauf, dass es sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter sehr starker Erhitzung vereinigt und den Wasserstoff des Wassers in Freiheit setzt; die bei diesem Vorgange entwickelte Hitze aber ist so gross, dass der entwickelte Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumoxyd löst sich in dem überschüssigen Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, als Kaliumhydroxyd auf.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur, vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff, den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure den Sauerstoff; so verbrennt es ferner auf Kosten ihres Sauerstoffs in vielen sauerstoffhaltigen Gasarten, so z. B. im Kohlensäure-, im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze und bei derselben Temperatur auch durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle entzieht und sich oxydirt, findet bei Weissglühhitze das Umgekehrte statt; es wird nämlich dann Kaliumoxyd zu Kalium unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs reducirt.

Auch zu anderen Elementen hat es grosse Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel und dem Phosphor.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man be-

wahrt es gewöhnlich unter Steinöl: einer sauerstofffreien Flüssigkeit, deren Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind.

Vorkommen. Findet sich als solches nicht in der Natur und kann nur durch Reduction des Kaliumoxydes erhalten werden. Vorkommen.

Darstellung. Es giebt mehrere Methoden der Darstellung des Kaliums. Man erhält es nämlich: Darstellung.

1. Durch Zersetzung von geschmolzenem Aetzkali (Kaliumhydroxyd, Kalihydrat) mittelst des Stromes. Das Kaliumoxyd zerfällt dabei in Kalium, welches sich am negativen, und Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole ausscheidet.

2. Durch Zersetzung des Kaliumoxyds mittelst metallischen Eisens in der Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen überwiegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres wird daher reducirt und entweicht gasförmig. Da diese Operation in einem Destillationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium in der mit Steinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück.

3. Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle in der Weissglühhitze aus einer eisernen Retorte. In diesem Falle wirkt die Kohle als Reductionsmittel, und es wird die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Kaliumoxydes oxydirt.

4. Endlich scheint das Kalium aus seinen Verbindungen durch Natrium reducirt werden zu können. Doch verläuft dieser Vorgang nicht so glatt, dass sich bis jetzt darauf eine Methode seiner Darstellung gründen liesse.

Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt, und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle, und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. H. Davy gewann es aus dem bis dahin für ein Element gehaltenen Aetzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule. Geschichtliches.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind: Verbindungen des Kaliums.

		Kalium	Sauerstoff		Kalium	Sauerstoff
$KO = K_2\Theta$	Kaliumoxyd . . .	39	: 8	oder	78	: 16
$KO_4 = K_2\Theta_4$	Kaliumsuperoxyd .	39	: 32	„	78	: 64.

Wir werden nur ersteres, das Kaliumoxyd, in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Letzteres, ein gelber Körper, bildet sich bei der Ver-

brennung von Kalium in trockenem Sauerstoffgase; der Luft ausgesetzt, zieht es begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser behandelt setzt es sich unter Sauerstoffentwickelung in Kaliumhydroxyd um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

Kaliumoxyd.

Syn. Kali.

KO	$K_2\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 47. Molekulargewicht = 94.

Kali. Grauweisser, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet er sich unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd. Letzteres ist die stärkste aller bekannten Salzbasen und verbindet sich mit Säuren zu den Kaliumsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden.

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit ebensoviel Kalium, als schon darin enthalten ist:

$$KHO_2 + K = 2\,KO + H,$$

oder:

$$KH\Theta + K = K_2\Theta + H.$$

Kaliumhydroxyd.

Syn. Kaliumoxydhydrat. Kalihydrat. Aetzkali. Aetzstein. *Lapis causticus.*

KHO_2 oder $KO,\,HO$	$KH\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 56. Molekulargewicht = 56.

Kalihydrat Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fliessend, in sehr hohen Hitzegraden sich unter Zersetzung verflüchtigend.

Zerfliesst an der Luft, indem es selber Wasser entzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft Kohlensäure an, mit der es sich zu kohlensaurem Kalium verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässerige Lösung führt den Namen

Kalilauge. Liquor Kali caustici. Kalilauge, oder *Liquor Kali caustici.* Auch in Weingeist ist es löslich. Seine Auflösung greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel, und wird in der Chirurgie zum Aetzen angewandt. Behufs dieser Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt

von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

Mit Säuren zusammengebracht, zersetzt es sich stets in der Art, dass Wasser frei wird, während sich das Kalium mit der Säure zu einem Kaliumsalze vereinigt. Kaliumhydroxyd z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kalium und Wasser:

$$2(KHO_2) + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 4\,HO,$$

oder: $$2(KH\Theta) + H_2S\,\Theta_4 = K_2S\,\Theta_4 + 2\,H_2\Theta.$$

Das Kaliumhydroxyd setzt sich ferner, da es die stärkste Salzbasis ist, mit den Salzen anderer Metalle in der Weise um, dass das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet. Das sich ausscheidende Metall nimmt dabei häufig das aus dem Kaliumhydroxyd freiwerdende Wasser auf. So giebt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Kaliumhydroxyd vermischt, schwefelsaures Kalium und Kupferoxydhydrat:

$$Cu_2S_2O_8 + 2(KHO_2) = K_2S_2O_8 + 2(CuHO_2),$$

oder: $$\text{Cu}S\Theta_4 + 2(KH\Theta) = K_2S\Theta_4 + \text{Cu}H_2\Theta_2.$$

Da nun Kaliumoxyd sich mit Wasser unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd vereinigt, wobei stets auf 1 Verbindungsgewicht Kaliumoxyd 1 Verbindungsgewicht Wasser aufgenommen wird, da ferner das Kaliumhydroxyd mit Säuren sich unter Freiwerden von Wasser vereinigt, da es endlich mit Salzen zusammengebracht, die Basen derselben ausscheidet, welche aber dabei Wasser aufnehmen, hat man in völliger Analogie mit der auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Theorie der Säurehydrate, dem Kaliumhydroxyd die Formel

$$KO,\ HO$$

gegeben und es Kaliumoxydhydrat genannt. Die neuere atomistisch-molekulare Betrachtungsweise leitet das Kaliumhydroxyd von einem Molekül Wasser ab, in der Art, dass 1 Atom H im Wassermolekül durch 1 At. K ersetzt zu denken ist.

Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen. Vorkommen. Weder das Kaliumoxyd noch das Kaliumhydroxyd kommen in der Natur als solche vor.

Darstellung. Darstellung. Man gewinnt das Kaliumhydroxyd aus dem kohlensauren Kalium, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumhydroxyd bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist der durch nebenstehende Formelgleichung ausgedrückte:

$$K_2C_2O_6 + 2(CaHO_2) = Ca_2C_2O_6 + 2(KHO_2),$$

oder: $$K_2\text{C}\Theta_3 + \text{Ca}H_2\Theta_2 = \text{Ca}\text{C}\Theta_3 + 2(KH\Theta).$$

Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlensaures Kalium, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zer-

setzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats: Kalilauge, wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum.*)

Kaliumsalze.

Kalisalze. Syn.

Allgemeiner Charakter derselben.

Alle Kaliumsalze sind in schwacher Glühhitze nichtflüchtig, sie lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die meisten sind krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische violette Farbe. Das Spectrum der Kaliflamme zeigt zwei charakteristische Linien, eine rothe, der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums entsprechend und eine blaue. Bei den Spectroskopen, deren Scale die Natriumlinie und zugleich die Fraunhofer'sche Linie D bei 50 zeigt, oder darauf eingestellt ist, liegt die rothe Kaliumlinie bei 15, die blaue bei 153. (Vgl. die beigeheftete Spectraltafel *). Die Auflösungen der Kaliumsalze werden durch einen Ueberschuss von Weinsäure und durch Platinchlorid gefällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreiche und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Namentlich die Asche der Landpflanzen ist reich an gewissen Kaliumsalzen.

Die wichtigeren Kaliumsalze sind folgende:

Neutrales kohlensaures Kali.

Neutrales kohlensaures Kalium. Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kali: $K_2C_2O_6$ oder $2KO, C_2O_4$ oder $K_2\Theta\Theta_3$.

Dieses Salz stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirbare, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $K_2C_2O_6 + 4$ aq. oder $K_2\Theta\Theta_3 + 2H_2\Theta$ zusammengesetzt sind.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlensaures Kalium ist die sogenannte Potasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

Potasche.

Die Potasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Seifenfabrikation, in grossen Quantitäten verwendete Substanz, welche aus der Holzasche dargestellt wird. Die Holzasche und die Asche auch anderer Pflanzenorgane von Binnenpflanzen ist ein Gemenge verschiedener, in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlensaure Kalium den Hauptbestandtheil aus. Wird

*) Bei allen späteren, sich auf die Spectren beziehenden Angaben ist diese Scaleneinstellung zu Grunde gelegt.

die Asche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Potasche darstellt. Sie besteht, wie bereits oben bemerkt, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalium, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselsaurem Kalium. Die rohe Potasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht. Aus der Potasche erhält man durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind, ein ziemlich reines kohlensaures Kalium. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Potasche. Gereinigte Potasche.

Kohlensaures Kalium erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kaliumsalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlensaures Kalium übergeht und gewinnt es fabrikmässig aus dem in Stassfurt im Grossen dargestellten Chlorkalium nach dem zunächst für die Sodafabrikation bestimmten Leblanc'schen Verfahren (vergl. weiter unten bei Soda). Auch durch directe Einwirkung von Kohlensäuregas auf Kaliumhydroxyd erhält man kohlensaures Kalium, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kaliumhydroxyd die Kohlensäure aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlensäuregas aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder Kohlensäure überhaupt zu absorbiren, stets Kaliumhydroxyd an, wie bereits weiter oben (S. 334) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlensaure Kalium findet eine ausgedehnte praktische Anwendung, namentlich auch in der Medicin unter dem Namen *Kali carbonicum purum*, ferner zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, zur Bereitung der Seifensiederlauge (unreine Kalilauge) und unter Anderem auch in der Glasfabrikation.

Saures kohlensaures Kalium. Saures Kaliumcarbonat. Saures kohlensaures Kali: HKC_2O_6 oder KO, HO, C_2O_4 oder $HK\Theta\Theta_3$. Bildet ziemlich grosse durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes erhitzt verwandeln sich in neutrales kohlensaures Kalium, Wasser und Kohlensäureanhydrid: Saures kohlensaures Kali
$2(HKC_2O_6) = K_2C_2O_6 + 2HO + C_2O_4$ oder: $2(HK\Theta\Theta_3) = K_2\Theta\Theta_3 + H_2\Theta + \Theta\Theta_2$.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlensaures Kali (*Kali bicarbonicum*).

findet zu Saturationen Anwendung.

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf neutrales kohlensaures Kalium und findet in der Medicin zu den sogenannten Saturationen Anwendung.

Neutrales schwefelsaures Kali.

Neutrales schwefelsaures Kalium. Kaliumsulfat. Schwefelsaures Kali: $K_2S_2O_8$ oder $2KO, S_2O_6$ oder $K_2S\Theta_4$. Krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack, und schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser ist dieses Salz ziemlich schwierig löslich, in Weingeist ganz unlöslich.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche und findet sich überhaupt als Bestandtheil vieler Pflanzen; im Thierreiche dagegen findet es sich nur im Harne in erwähnenswerther Menge, im Blute sind jedoch ebenfalls geringe Mengen davon enthalten. Man erhält es bei der Reinigung der Potasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Schwefelsäure, und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Es findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medicin (*Kali sulfuricum purum*).

Saures schwefelsaures Kali.

Saures schwefelsaures Kalium. Saures Kaliumsulfat. Saures schwefelsaures Kali: HKS_2O_8 oder HO,KO,S_2O_6 oder $HKS\Theta_4$. Monokline, farblose, sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales kohlensaures Kalium.

Dieses Salz erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, oder durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Salpetersaures Kali.

Salpetersaures Kalium. Kaliumnitrat. Salpetersaures Kali. Salpeter: KNO_6 oder KO,NO_5 oder $KN\Theta_3$. Farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf 350° C. erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zuückbleibt. In noch höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen; im Rückstande ist dann nur noch Kaliumoxyd mit etwas Kaliumsuperoxyd enthalten. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von + 97° C. 236 Thle.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 126 und 443), ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder

endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter **verpuffen** in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Erdbodens ausgewittert. Der durch Auslaugen der Erde und Abdampfen der Salzlauge gewonnene ist noch nicht rein und wird als **indischer Rohsalpeter** in den Handel gebracht. Ein Theil des käuflichen wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, auf welchen wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters beruht. Die Bildung des letzteren scheint nämlich darauf zu beruhen, dass in der Erde vorhandene, thierische stickstoffhaltige faulende oder verwesende Stoffe bei ihrer Zersetzung Ammoniak liefern, welches durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zunächst in salpetrige Säure verwandelt wird: $H_3N + 6O = NO_3 + 3HO$ oder $2(H_3N) + 6\Theta = N_2\Theta_3 + 3H_2\Theta$. Die salpetrige Säure vereinigt sich dann mit den in der Erde verhandenen Basen, namentlich Kali und Kalk, zu salpetrigsauren Salzen, die unter der fortdauernden Einwirkung des Sauerstoffs allmälig in salpetersaure Salze übergehen.

Indischer Rohsalpeter.

Man gewinnt in den sogenannten **Salpeterplantagen** in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe: Harn, Mistjauche und thierische Abfälle aller Art, mit kali- und kalkhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch wohl kohlensauren Salzen: natürlichem kohlensauren Kalk oder kohlensaurer Bittererde, auch wohl mit Holzasche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspath versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzt und zwar in einer Weise, die den Zutritt der Luft möglichst begünstigt. Dies geschieht durch mauer- und terassenförmiges Aufschichten der **Salpetererde**: des oben erwähnten Gemenges, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt sind. Aus der Salpetererde werden nach jahrelanger Einwirkung der atmosphärischen Luft die salpetersauren Salze durch Wasser ausgelaugt, und nun daraus Salpeter dargestellt. Sind, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die ausgelaugten Salze ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde, so versetzt man die Lösung der Salze mit Holzasche, wobei das kohlensaure Kali der Holzasche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpetersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde in kohlensaure Salze übergehen:

Künstliche Darstellung des Salpeters in den Salpeterplantagen.

$$2(CaNO_6) + K_2C_2O_6 = Ca_2C_2O_6 + 2(KNO_6),$$

oder:

$$\mathrm{Ca}\,2N\Theta_3 + K_2\mathrm{C}\Theta_3 = \mathrm{CaC}\Theta_3 + 2(KN\Theta_3).$$

Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen. Auch aus dem Bewurf alter Gebäude, aus dem sogenannten Mauerfrass

der Viehställe, endlich aus eigens zu dem Zwecke mit kalkhaltiger Erde versetztem Lehmpflaster der Vieh- und Schafställe lässt sich Salpeter gewinnen. Direct erhält man salpetersaures Kalium durch Sättigen von Kaliumhydroxyd, oder von kohlensaurem Kalium mit reiner Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Der Salpeter findet Anwendung als Arzneimittel (*Kali nitricum depuratum*), bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure, als Oxydationsmittel und als Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht sehr nahe 1 Verb.-Gew. Salpeter, 1 Verb.-Gew. Schwefel und 3 Verb.-Gew. Kohle. Die grosse Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung lässt sich theoretisch durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

Schiesspulver.

Theorie seiner Wirkung.

$$2(KNO_6) + 2S + 6C = 2KS + 3C_2O_4 + 2N,$$

oder: $$2(KNO_3) + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + 2N;$$

es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 2 Verb.-Gew. Stickgas und 3 Verb.-Gew. Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. Factisch aber ist in Folge unvollständiger Verbrennung der Vorgang ein viel complicirterer. Das Schiesspulver giebt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während schwefelsaures, schwefligsaures, kohlensaures und salpetersaures Kalium, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlensaures Ammonium im Rückstand bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Knallpulver.

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlensaurem Kalium und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespähnen (Schnellfluss) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dass kleine Silber- oder Kupfermünzen darin sofort schmelzen.

Chlorsaures Kalium. Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali: $KClO_6$ oder KO, ClO_5 oder $KCl\Theta_3$, bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgiebt und sich in Chlorkalium verwandelt: Chlorsaures Kali

$$KClO_6 = KCl + 6\,O,$$

oder:

$$KCl\Theta_3 = KCl + 3\,\Theta.$$

Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. dieses). Sie wird beschleunigt, wenn man dem chlorsauren Kalium Braunstein, oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt.

Das chlorsaure Kalium ist in Wasser löslich, in warmem Wasser aber viel leichter wie in kaltem. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt nicht nur allein mit grosser Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organische Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der chlorsauren Salze bereits bei der Chlorsäure (S. 226 u. 233) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht. explodirt mit brennbaren und organischen Substanzen.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Dagegen ist ein Gemenge von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium unter dem Namen weisses Schiesspulver als Surrogat des gewöhnlichen Schiesspulvers in neuerer Zeit empfohlen. Auch hat man als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Schwefel oder Schwefelantimon angewendet. Das chlorsaure Kalium ist ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, indem Unterchlorsäure entweicht, während überchlorsaures und saures schwefelsaures Kalium im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöhter Temperatur unter Explosion zersetzt. Weisses Schiesspulver.

Das chlorsaure Kalium findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kaliumhydroxyd leitet. 6 Verb.-Gew. KHO_2 setzen sich dabei mit 6 Verb.-Gew. Cl in der Weise um, dass 5 Verb.-Gew. Chlorkalium und 1 Verb.-Gew. chlorsaures Kalium gebildet werden, welch letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichungen erläutern den Vorgang:

$$6\,KHO_2 + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_6 + 6\,HO,$$

oder:

$$6(KH\Theta) + 6\,Cl = 5\,KCl + KCl\Theta_3 + 3\,H_2\Theta.$$

Unterchlorigsaures Kalium.

Unterchlorigsaures Kalium. Unterchlorigsaures Kali: $KClO_2$ oder KO, ClO oder $KCl\Theta$, bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javel* in den Handel kommt.

Eau de Javel.

Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlensaurem Kalium, wobei unter Entwickelung von Kohlensäure, Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali gebildet werden:

$$K_2C_2O_6 + 2\,Cl = KCl + KClO_2 + C_2O_4,$$

oder: $$K_2\Theta\Theta_3 + 2\,Cl = KCl + KCl\Theta + \Theta\Theta_2.$$

Phosphorsaures Kalium.

Kaliumsalze der Phosphorsäuren. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze:

$$K_3\;PO_8 = K_3\;P\Theta_4$$
$$K_2H\,PO_8 = K_2H\,P\Theta_4$$
$$KH_2PO_8 = KH_2P\Theta_4.$$

Das Kaliumsalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel K_2PO_7 oder $K_4P_2\Theta_7$, jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KPO_6 oder $KP\Theta_3$ (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 261).

Normales phosphorsaures Kalium.

Dreibasisches normales phosphorsaures Kalium. Normales Kaliumphosphat. Dreibasisches phosphorsaures Kali: K_3PO_8 oder $3\,KO, PO_5$ oder $K_3P\Theta_4$, entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalium. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird.

Saures phosphorsaures Kalium.

Das Salz KH_2PO_8 oder $2\,HO, KO, PO_5$ oder $KH_2P\Theta_4$, einmetallisches oder zweifach saures phosphorsaures Kalium, erhält man, indem man kohlensaures Kalium so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt und abdampft. Bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, wie obiges.

Phosphorsaures Kalium ist Bestandtheil des thierischen Organismus.

Kaliumsalze der Meta-, Pyro- und dreibasischen Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drüsensäfte. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute, und im Blute viel mehr in den Blutzellen, wie im Blutserum.

Neutrales antimonsaures Kalium.

Neutrales antimonsaures Kalium. Neutrales antimonsaures Kali: $KSbO_6$ oder KO, SbO_5 oder $KSb\Theta_3$, erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter, nach Auslaugen des letzteren, als eine gummiartige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse.

Metantimonsaures Kalium

Wird neutrales antimonsaures Kalium längere Zeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (Kalihydrat) erhitzt, so geht es in metantimon-

saures Kalium über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metantimonsaures Natrium als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsaures Kalium in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt. ist ein Reagens auf Natronsalze.

Man erhält das metantimonsaure Kalium durch Behandlung des mit Kaliumhydroxyd geschmolzenen antimonsauren Kaliums mit wenig Wasser, welches das metantimonsaure Kalium auflöst und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel K_2SbO_7 oder $K_4Sb_2\Theta_7$ absetzt. Es ist also in diesem Salze eine Säure enthalten, welche zweibasisch (resp. vierbasisch) ist, während die gewöhnliche Antimonsäure einbasisch ist. In der That besitzt auch die aus den metantimonsauren Salzen abgeschiedene Säure von der gewöhnlichen abweichende Eigenschaften; sie löst sich nämlich viel leichter in Salzsäure und in Ammoniak auf. Allmählich verwandelt sich aber die Metantimonsäure im freien Zustande und in ihren Salzen von selbst wieder in gewöhnliche Antimonsäure. Diese Verhältnisse bieten vieles Dunkle dar.

Behandelt man die mit Kalihydrat geschmolzene Masse von antimonsaurem Kalium mit viel Wasser, so scheidet sich saures metantimonsaures Kalium: $KHSbO_7 + 6$ aq. oder $K_2H_2Sb_2\Theta_7 + 6\,H_2\Theta$ als schwer lösliches körnig krystallinisches Pulver ab.

Wegen der Fällung der Natronsalze durch metantimonsaures Kalium wird diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze angewendet. Sie muss aber zu diesem Zwecke frisch bereitet sein.

Kieselsaures Kalium. Kaliumsilicat. Kieselsaures Kali. Die Kieselsäure scheint sich mit Kali in mehreren Verhältnissen verbinden zu können; allein es gelingt nicht, irgend eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt ist. Man erhält sie durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kaliumhydroxyd, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlensaurem Kalium. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlensaurem Kalium erhält, eine farblose, glasartige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalium. Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniss ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Balletkleider, Coulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es in neuerer Zeit eine sehr interessante Anwendung in der Stereochromie, zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich. Kieselsaures Kalium. Wasserglas und seine Anwendung.

Kieselsaures Kalium ist ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, so des Feldspaths und mancher Glassorten, die namentlich diesem Bestand-

theile ihre Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter Anderem des böhmischen Glases.

Haloidsalze des Kaliums.

Es werden darunter die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Brom, Jod und Fluor verstanden. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze, und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären Systeme.

Chlorkalium

Chlorkalium: KCl. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen.

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Chlorwasserstoff, und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kalium.

ist ein Bestandtheil des thierischen Organismus.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, des Abraumsalzes der Stassfurter Salzlager, der Asche der Pflanzen und der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe und ist in den Stassfurter Salzlagern als selbständiges Mineral (S y l v i n) aufgefunden.

Bromkalium.

Bromkalium: KBr. Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken ähnlich. Durch Chlorgas wird daraus das Brom ausgeschieden; mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es ebenfalls freies Brom, mit Schwefelsäure allein Bromwasserstoffsäure.

Wird direct durch Verbrennung des Kaliums in Bromdampf, welche mit Explosion vor sich geht, und indirect auf ähnliche Weise wie das Chlorkalium gewonnen.

Geringe Mengen davon finden sich im Meerwasser, den Salzsoolen und einigen Mineralquellen. Namentlich die Kreuznacher Soole und die Adelheidsquelle in Oberbayern sind ziemlich reich an Brommetallen.

Jodkalium.

Jodkalium: KJ. Krystallisirt in farblosen Würfeln, die theils klar, theils weiss und undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom, durch Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, und durch a c t i v e n S a u e r s t o f f wird daraus das Jod abgeschieden. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister bestrichen sind, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff an. Derartige Papierstreifen, in ozonisirte Luft oder activen Sauerstoff gebracht, färben sich blau, indem das freiwerdende Jod sich mit der Stärke zu blauer Jodstärke

Ozonometer.

vereinigt (O z o n o m e t e r). Uebermangansaures Kalium verwandelt es in

jodsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden.

Es giebt mehrere Methoden der Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewandte besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kaliumhydroxyd aufzulösen, wobei sich Jodkalium und jodsaures Kalium bilden: ($6\,KHO_2 + 6\,J = 5\,KJ + KJO_6 + 6\,HO$ oder $6\,KH\Theta + 6\,J = 5\,KJ + KJ\Theta_3 + 3\,H_2\Theta$). Zur Verwandlung des jodsauren Kaliums in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde geglüht. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nimmt das Jodkalium auf, welches durch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere, ebenfalls häufig in Anwendung gezogene Methode besteht darin, Jod mit Wasser und Eisenfeile zu behandeln, wobei sich lösliches Eisenjodür bildet, und die Lösung des letzteren mit kohlensaurem Kalium zu zersetzen, wobei kohlensaures Eisenoxydul sich niederschlägt und Jodkalium gebildet wird, welches aus der concentrirten Lösung krystallisirt: ($2\,Fe\,J + K_2\,C_2\,O_6 = 2\,KJ + Fe_2\,C_2\,O_6$ oder $Fe\,J_2 + K_2\,\Theta\Theta_3 = 2\,KJ + Fe\,\Theta\Theta_3$).

Es findet sich in erheblicher Menge in der Asche gewisser Seepflanzen (der Vareksoda), namentlich von Fucus- und Ulvaarten, ferner im Seewasser und gewissen Mineralquellen (vergl. Jod).

Jodkalium ist ein sehr geschätztes und häufig angewandtes Arzneimittel. Auch Bromkalium findet als Arzneimittel Anwendung. Jodkalium ist ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Fluorkalium: KF. Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfliesst an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt. Fluorkalium.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlensaurem Kalium mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure in Gefässen von Silber oder Platin.

Kieselfluorkalium: KF, SiF_2 oder $(KF)_2\,SiF_4$. Weisses, fast unlösliches Pulver. Giebt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Kieselfluorkalium.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich 5 an, nämlich:

$KS = K_2S$ Einfach-Schwefelkalium.
$KS_2 = K_2S_2$ Zweifach-Schwefelkalium.
$KS_3 = K_2S_3$ Dreifach-Schwefelkalium.
$KS_4 = K_2S_4$ Vierfach-Schwefelkalium.
$KS_5 = K_2S_5$ Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuererscheinung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umständen abhängig.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret. Kaliummonosulfuret. Einfach-Schwefelkalium: KS oder K_2S. Farblose krystallinische Masse, wenn es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird; geschmolzen dagegen dunkelroth und krystallinisch, in Wasser leicht und unter Erwärmung löslich, an der Luft zerfliesslich. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefelsaurem Kalium. In sehr fein vertheiltem Zustande, durch Glühen eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kalium und 1 Thl. Kohle erhalten, stellt es einen Pyrophor, d. h. eine Masse dar, welche sich von selbst entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel:

Ist ein Pyrophor.

$$2\,KS + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 2\,HS,$$

oder: $$K_2S + H_2S\Theta_4 = K_2S\Theta_4 + H_2S.$$

Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kalium mit Kohle:

$$K_2S_2O_8 + 8\,C = 2\,KS + 4\,C_2O_2,$$

oder: $$K_2S\Theta_4 + 4\,\mathrm{C} = K_2S + 4\,\mathrm{C}\Theta.$$

Kaliumhydrosulfid.

Als dem Kaliumhydroxyd proportionales Kaliumhydrosulfid erhält man es, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt: $KHO_2 + 2\,HS = 2\,HO + KHS_2$ oder $KH\Theta + H_2S = H_2\Theta + KHS$. Aus der concentrirten Lösung schiesst es in gelbbraunen Krystallen an. Ist ebenso ätzend und alkalisch wie Aetzkali und sehr zerfliesslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese stärkste aller Sulfobasen. Theilt man eine Lösung von Aetzkali in zwei gleiche Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung:

$$KHS_2 + KHO_2 = 2\,KS + 2\,HO,$$

oder: $$KHS + KH\Theta = K_2S + H_2\Theta.$$

Fünffach Schwefelkalium.

Kaliumpentasulfuret. Fünffach-Schwefelkalium: KS_5 oder K_2S_5. Dunkelgelbbraune, leberfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch). Von alkalisch bitterem Geschmack und alkalischer Reaction.

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Ein-

fach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Schmilzt man gleiche Theile kohlensaures Kalium und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der älteren Pharmacopöen. Sie besteht aus einem Gemenge von 1/4 schwefelsaurem Kalium und 3/4 Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium:

$$3(K_2C_2O_6) + 24S = 4KS_5 + K_2S_4O_6 + 3C_2O_4,$$

oder: $$3(K_2\Theta\Theta_3) + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2\Theta_3 + 3\Theta\Theta_2.$$

Setzt man zu dem Gemenge von kohlensaurem Kalium und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium. Auf nassem Wege erhält man Fünffach-Schwefelkalium durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd. Die Auflösung enthält Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium. Werden die Auflösungen desselben der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie rasch Sauerstoffgas, und das Schwefelkalium verwandelt sich zuerst in unterschwefligsaures, dann in schwefelsaures Kalium, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Fünffach-Schwefelkalium wird als Schwefelleber: *Hepar Sulfuris kalinum*, in der Medicin zu Schwefelbädern angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch Salzsäure wird nämlich daraus Schwefel abgeschieden:

$$KS_5 + HCl = KCl + HS + 4S,$$

oder: $$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

So wie die Schwefelleber übrigens nach den neueren Pharmacopöen dargestellt wird, ist sie ein Gemenge von 2 Verb.-Gew. Dreifach-Schwefelkalium und 1 Verb.-Gew. unterschwefligsaurem Kalium: $2KS_3$, $K_2S_4O_6$ oder $K_2S_3, K_2S_2\Theta_3$ und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kohlensaurem Kalium und 1½ Thln. Schwefel dargestellt:

$$3(K_2C_2O_6) + 16S = 4(KS_3) + K_2S_4O_6 + 3C_2O_4,$$

oder: $$3(K_2\Theta\Theta_3) + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2\Theta_3 + 3\Theta\Theta_2.$$

Selenkalium, KSe oder K_2Se, ist eine stahlgraue bis braunschwarze Masse, die sich dem Schwefelkalium ähnlich verhält. Die Verbindungsverhältnisse sind jedoch nicht genau untersucht. Die rothe Lösung setzt an der Luft alles Selen als röthlich schwarzes Pulver ab. Mit Säuren entwickelt es Selenwasserstoff. Selen- und Phosphorkalium.

Phosphorkalium. Braune Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor bei Ausschluss der Luft, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfindet.

Kaliumamid, NH_2K. Kalium zersetzt in der Wärme Ammoniak, es entweicht 1 Verb.-Gew. H und es bleibt Kaliumamid als eine so lange heiss, grünblaue Flüssigkeit zurück, die in der Kälte zu einer fleischrothen Masse erstarrt. Kaliumamid.

Legirungen des Kaliums.

Legirungen des Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Rubidium.

Symb. Rb. Verbindungsgewicht = 85·5. Atomgewicht = 85·5.
Specifisches Gewicht 1·52.

Eigenschaften.

Silberglänzendes Metall mit einem Stich ins Gelbe. Läuft an der Luft augenblicklich an, und verbrennt erhitzt sofort mit röthlichem Lichte; mit Quecksilber bildet es ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches sich rasch an der Luft zersetzt, Wasser schon in der Kälte zerlegt und mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, sich gegen letzteres elektropositiv verhält. Bei — 10°C. ist das Rubidium noch weich wie Wachs, es schmilzt bei 38·5° C. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf. Auf Wasser geworfen, verbrennt es ähnlich wie Kalium, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Rubidium als solches findet sich in der Natur nicht.

Darstellung.

Darstellung. Analog der des Kaliums. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen galvanischen Strom, der von einer Graphitstange als positiver Elektrode zu einem Eisendraht als negativem Pole geht, so steigt das Rubidium an die Oberfläche, verbrennt aber sofort.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff, während ihrer spectralanalytischen Untersuchungen 1861 entdeckt und später von Bunsen in seinen chemischen Beziehungen näher untersucht.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Sauerstoff.

Von den Sauerstoffverbindungen des Rubidiums ist vorläufig nur das Rubidiumhydroxyd oder Rubidiumoxydhydrat dargestellt.

Rubidiumhydroxyd. Rubidiumoxydhydrat.

$RbHO_2$ oder RbO, HO	$RbH\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 102·36. Molekulargewicht = 102·36.

Eigenschaften. Grauweisse poröse Masse, schon unter der Glühhitze schmelzend, ohne Verlust ihres Krystallwassers. In hohen Hitzegraden sich verflüchtigend. Löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, wirkt kaustisch, zerfliesst an der Luft, und verhält sich überhaupt dem Kalihydrat vollkommen ähnlich. Zieht aus der Luft Kohlensäure an, und verwandelt sich in neutrales, dann saures kohlensaures Rubidium.

Darstellung. Wurde aus dem schwefelsauren Rubidium durch Fällung mit Barytwasser und Abdampfen des Filtrats erhalten.

Rubidiumsalze.

Rubidiumsalze. Die Rubidiumsalze sind den Kaliumsalzen zum Verwechseln ähnlich und können weder durch das Löthrohr, noch durch Reagentien von denselben unterschieden werden. Durch Weinsäure und durch Platinchlorid werden ihre Lösungen genau so gefällt, doch ist das Rubidiumplatinchlorid weit weniger löslich als das Kalium-Platinchlorid (Weg zur Trennung des Rubidiums vom Kalium). Ganz besonders charakteristisch für die Rubidiumsalze ist ihr Flammenspectrum, welches zur Entdeckung des Rubidiums führte. Es zeigt neben hellorange, grünen und rothen Linien zwei dunkelrothe, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums fallen, die eine bei 12 und die andere bei 14 der Scala, und zwei indigoblaue Linien von grosser Farbenintensität, die eine bei 140 und die andere bei 142 der Scala. Die Rubidiumsalze kommen wie es scheint in der Natur sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge vor. Bisher hat man sie in einigen Mineralien, im Lepidolith, dem Lithiumglimmer von Zinnwald, in den Mutterlaugen mehrerer Soolquellen, in den Rückständen der Salpeterraffinerien, aber auch in gewissen Sorten von Potasche, in der Holzasche, in der Asche des Havanna- und Kentucky-Tabacks, sowie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Rubidium: $Rb_2C_2O_6 + 2$ aq. oder $2RbO, C_2O_4 + 2$ aq. oder $Rb_2\Theta\Theta_3 + H_2\Theta$. Undeutlich ausgebildete, in Alkohol unlösliche, stark alkalisch-reagirende Krystalle, die beim

Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und wasserfreies Salz als sandiges Pulver zurücklassen. An der Luft zerfliesst es und verwandelt sich in

Saures kohlensaures Rubidium: $HRbC_2O_6 + 2aq.$ oder $RbO, HO, C_2O_4 + 2aq.$ oder $HRb\Theta\Theta_3 + H_2\Theta$. Glasglänzende luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction und kühlendem Geschmack, beim Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Rubidium: $RbNO_6$ oder RbO, NO_5 oder $RbN\Theta_3$. Krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, sich sonst wie Salpeter verhaltend, etwas leichter löslich in Wasser als dieser.

Schwefelsaures Rubidium: $Rb_2S_2O_8$ oder $2RbO, S_2O_6$ oder $Rb_2S\Theta_4$. Grosse harte glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, dem schwefelsauren Kalium isomorph. Viel löslicher in Wasser als schwefelsaures Kalium. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun, mit schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Magnesia etc. den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze. — Das saure schwefelsaure Rubidium, $HRbS_2O_8$ oder HO, RbO, S_2O_6 oder $HRbS\Theta_4$, verhält sich dem sauren Kaliumsalz vollkommen analog. Es geht durch Erhitzen in das neutrale Salz über.

Chlorsaures Rubidium: $RbClO_6$ oder RbO, ClO_5 oder $RbCl\Theta_3$. Luftbeständige unangenehm salzig-kühlend schmeckende Krystalle.

Ueberchlorsaures Rubidium: $RbClO_8$ oder RbO, ClO_7 oder $RbCl\Theta_4$. In Wasser schwierig lösliches Krystallpulver, in schwacher Rothgluth sich in Sauerstoff und Chlorrubidium zersetzend.

Borsaures Rubidium: $Rb_2Bo_4O_{14} + 12aq.$ oder $RbO, 2BO_3 + 6aq.$ oder $Rb_2Bo_4\Theta_7 + 6H_2\Theta$. Kleine glänzende rhombische Krystalle, luftbeständig, in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Von den Verbindungen des Rubidiums mit Salzbildnern ist **Chlorrubidium:** $RbCl$, am genauesten studirt. Krystallisirt schwierig in Würfeln, leicht schmelzbar und in hohen Hitzegraden flüchtig, leichter löslich in Wasser als Chlorkalium.

Chlorrubidium-Platinchlorid, $RbCl, PtCl_2$ oder $(RbCl)_2PtCl_4$, erhält man durch Fällung der Chlorrubidiumlösung mit Platinchlorid; es ist dem Kaliumplatinchlorid völlig ähnlich, aber in Wasser viel schwerer löslich als letzteres. 100 Thle. Wasser von + 10° C. lösen 0·74 Thle. Kaliumplatinchlorid, aber nur 0·184 Thle. Chlorplatinrubidium. Dieses Salz und seine geringere Löslichkeit ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Rubidiumverbindungen überhaupt. Man fällt nämlich die Lösung der Alkalien mit Platinchlorid und kocht die Niederschläge wiederholt mit Wasser aus, um das Kaliumsalz zu entfernen. Der ausgekochte Niederschlag wird dann durch Wasserstoff reducirt, und aus dem Rückstande das Chlorrubidium durch kochendes Wasser ausgezogen.

Caesium.

Symb. Cs. Verbindungsgewicht = 133. Atomgewicht = 133. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Die Eigenschaften des Caesiummetalls kennt man noch wenig. Das aus Chlorcaesiumlösung durch den Strom, bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Caesiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam elektropositiv; es ist daher das Caesium das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente. Eigenschaften

Vorkommen. Das Caesium findet sich als solches nicht in der Natur; seine Verbindungen scheinen ein steter Begleiter der Rubidiumverbindungen zu sein. Vorkommen.

Geschichtliches. Das Caesium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spectral-analytischen Untersuchungen entdeckt. Geschichtliches.

Verbindungen des Caesiums.

Caesium und Sauerstoff.

Caesiumhydroxyd, $CsHO_2$ oder CsO, HO oder $CsH\Theta$, wird wie das Rubidiumhydrat erhalten. Undeutlich krystallisirte zerfliessliche, höchst kaustische Masse, welche Platin und Glas angreift. Verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumhydrat völlig analog, ist namentlich auch in Alkohol leicht löslich.

Caesiumsalze.

Die Caesiumoxydsalze können weder durch das Löthrohr, noch durch chemische Reagentien von den Kalium- und Rubidiumoxydsalzen unterschieden werden. Charakteristisch für sie ist ihr Flammenspectrum, welches zwei sehr intensiv scharf begrenzte blaue Linien zeigt. Dieselben liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und G des Sonnenspectrums, und zwar die erste bei 109, die zweite bei 112 der Scala (vergl. die Spectraltafel). Die Caesiumsalze scheinen constante Begleiter der Rubidiumsalze zu sein, jedoch nur in sehr spärlichen Mengen. Am reichlichsten wurden sie bis nun im Mineralwasser von Bourbonnes les Bains und im Dürkheimer Soolwasser aufgefunden. Caesiumsalze

Von den Salzen des Caesiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Caesium, $Cs_2C_2O_6$ oder $2CsO, C_2O_4$ oder $Cs_2 \Theta\Theta_3$, wird wie das Rubidiumsalz erhalten. Die syrupdicke Lösung des Salzes schiesst in undeutlichen wasserhaltigen, leicht zerfliesslichen Krystallen an, die beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine sandige weisse Masse hinterlassen, welche an der Luft allmählich zerfliesst, und in saures kohlensaures Salz übergeht. Das kohlensaure Caesium ist in absolutem Alkohol löslich, während das kohlensaure Rubidium darin unlöslich ist (Weg zur Trennung beider).

Saures kohlensaures Caesium, $CsHC_2O_6 + 2aq.$ oder $HO, CsO, C_2O_4 + 2aq.$ oder $CsH\Theta\Theta_3 + H_2\Theta$, grosse gestreifte luftbeständige prismatische Krystalle, durch Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Caesium, $CsNO_6$ oder CsO, NO_5 oder $CsN\Theta_3$ hexagonale Krystalle, sich sonst dem Salpeter ähnlich verhaltend. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, geht in salpetrigsaures, und dann unter Aufnahme von Wasser in Caesiumoxydhydrat über.

Schwefelsaures Caesium, $Cs_2S_2O_8$ oder $2CsO, S_2O_6$, oder $Cs_2S\Theta_4$, büschelförmig gruppirte Krystalle, leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz, verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumsalz gleich. Das saure schwefelsaure Caesium, $CsHS_2O_8$ oder HO, CsO, S_2O_6, oder $CsHS\Theta_4$ bildet Prismen des rhombischen Systems, schmeckt und reagirt stark sauer, und verwandelt sich beim Erhitzen in neutrales Salz.

Von den Verbindungen des Caesiums mit Salzbildnern ist

Chlorcaesium, $CsCl$, dargestellt. Krystallisirt in Würfeln, schmilzt bei beginnender Rothgluth und wird bei längerem Glühen an der Luft etwas basisch. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorcaesium zu

Caesium-Platinchlorid, $CsCl, PtCl_2$ oder $(CsCl)_2 PtCl_4$, ein hellgelbes sandiges, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver. Ist von den Platindoppelchloriden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums das schwerstlösliche. 100 Thle. Wasser von + 10°C. lösen 0·05 Chlorplatincaesium auf. Aus dem Gemenge von Chlorplatincaesium und Chlorplatinrubidium entfernt man das Rubidium, indem man die Platindoppelsalze in kohlensaure Salze verwandelt und diese mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das kohlensaure Caesium auflöst, das kohlensaure Rubidium ungelöst lässt.

Natrium.

Symb. Na. Verbindungsgewicht = 23. Atomgewicht = 23. Specif. Gewicht 0·972.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches an der Luft,

indem es sich oxydirt, alsogleich anläuft und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei 95·6° C., hat ein höheres specifisches Gewicht, und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen ungeleimtes Papier bringt und auf diesen das Natrium legt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Auch hier aber ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt, und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mit verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums vollständig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen. Vorkommen. Auch Natrium findet sich als solches nicht in der Natur. Seine Verbindungen sind aber zum Theil sehr verbreitet.

Darstellung. Darstellung. Man erhält es nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlensaurem Natrium und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Das reducirte Natrium destillirt dabei über, und sammelt sich in erstarrenden kugeligen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an.

Geschichtliches. Geschichtliches. Duhamel wies 1736 nach, dass Kali und Natron (Natriumoxyd) verschiedene Körper seien. H. Davy stellte 1807 das Metall dar.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

			Natrium		Sauerstoff		Natrium		Sauerstoff
NaO	= $Na_2\Theta$	Natriumoxyd	23	:	8	=	46	:	16
NaO_2	= $Na_2\Theta_2$	Natriumsuperoxyd	23	:	16	=	46	:	32.

Natrium-oxyd. Natron.

Natriumoxyd.

Syn. Natron.

NaO	$Na_2\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 31.	Molekulargewicht = 62.

Eigenschaften und Darstellung des Natrons stimmen mit denen des Kalis überein.

Natriumhydroxyd.

Syn. Natriumoxydhydrat. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

$NaHO_2$ oder NaO,HO	NHΘ oder $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 40.	Molekulargewicht = 40.

Natron-hydrat. Die Eigenschaften des Natriumhydroxyds stimmen mit denen des Kaliumhydroxyds überein. Es ist nicht so zerfliesslich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlensaures Natrium, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässerige Lösung des Natriumhydroxyds führt den Namen **Natronlauge**, oder *Liquor Natri caustici*. Natron-lauge. Aus sehr concentrirter Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von krystallisirtem Natronhydrat, nach der Formel $Na\dot{O},HO + 7\,HO$, oder $NaH\Theta + 3^1/_2\,H_2\Theta$ aus, welche bei + 6° schmelzen.

Vorkommen. **Vorkommen.** Weder Natriumoxyd noch Natriumhydroxyd finden sich als solche in der Natur.

Darstellung. **Darstellung.** Die kaustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natrium unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt:

$$Na_2C_2O_6 + 2\,(CaHO_2) = Ca_2C_2O_6 + 2\,(NaHO_2).$$

oder: $$Na_2\mathrm{C}\Theta_3 + \mathrm{Ca}H_2\Theta_2 = \mathrm{Ca}\mathrm{C}\Theta_3 + 2\,(NaH\Theta).$$

Das geschmolzene oder überhaupt feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen und Schmelzen. Das Natriumhydroxyd findet dieselbe Anwendung wie das Kalihydrat.

Verbindungen des Natriums mit Säuren.

Natriumsalze.

Syn. Natronsalze.

Natronsalze. Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist und krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung, und auch ihr **Flammenspectrum** zeigt eine

intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie D des Sonnenspectrums zusammenfällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreich, und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kalisalzen sind, wiegen in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natronsalze bedeutend vor. Im Thierreiche ist das Natron im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet ein Gegensatz zwischen Kali- und Natronsalzen in der Art statt, dass in den Blutzellen die Kalisalze, im Blutserum die Natronsalze vorwiegen.

Die wichtigeren Natriumsalze sind folgende:

Neutrales kohlensaures Natrium. Neutrales Natriumcarbonat. Neutrales kohlensaures Natron, **Soda**: $Na_2C_2O_6 + 20$ aq. oder $2NaO, C_2O_4 + 20$ aq. oder $Na_2 ϴΘ_3 + 10 H_2Θ$. Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige, und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse farblose monokline Krystalle, welche 62·9 Procent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden, und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das Krystallwasser allmählich entweicht. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser, und wird dann zu wasserfreiem kohlensauren Natrium, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von 36° C. tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man es aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 7 Mol. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es schmeckt und reagirt alkalisch.

Neutrales kohlensaures Natron.

Soda.

Vorkommen. Das kohlensaure Natrium findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien, im Wasser gewisser kleiner Seen, der sogenannten Natronseen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium viel kohlensaures Natrium enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus, und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlensaure Natrium ist ferner ein vorwiegender Bestandtheil der Asche gewisser Strandpflanzen, insbesondere von Salsola- und Salicornia-Arten. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende graue steinartige Asche kam früher unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war die Barilla-Soda, welche 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natrium enthielt. Der sogenannte Kelp und die Varek-Soda, die Asche von Seetangen ist viel ärmer daran.

Vorkommen.

Rohe Soda

Aus diesen Sodaarten wurde früher das reine Salz gewonnen.

Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches ebenso sinnreich als ökonomisch ist und die natür-

Darstellung.

liche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentalsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes:

Leblanc's Verfahren.

Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff, und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natrium in eigens construirten Flammöfen: den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlensaurem Calcium und Kohle in kohlensaures Natrium und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk (Calciumoxyd) um.

Der Process der Sodabereitung zerfällt in drei Phasen, von welchen die beiden letzteren in der Ausführung zusammenfallen.

I. In der ersten Phase wird Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandelt:

$$2\,NaCl + H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + 2\,HCl,$$

oder:

$$2\,NaCl + H_2S\Theta_4 = Na_2S\Theta_4 + 2\,HCl$$

Kochsalz Schwefelsäure Schwefelsaures Natrium Salzsäure

II. In der zweiten Phase wird das schwefelsaure Natrium durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt:

$$Na_2S_2O_8 + 8\,C = 4\,C_2O_2 + 2\,NaS,$$

oder:

$$Na_2S\Theta_4 + 4\,\bar{C} = 4\,\bar{C}\Theta + Na_2S$$

Schwefelsaures Natrium Kohle Kohlenoxyd Schwefelnatrium

III. In der dritten Phase wird das Schwefelnatrium durch kohlensaures Calcium in kohlensaures Natrium und Schwefelcalcium umgesetzt:

$$2\,NaS + Ca_2C_2O_6 = Na_2C_2O_6 + 2\,CaS$$

oder:

$$Na_2S + \bar{C}a\bar{C}\Theta_3 = Na_2\bar{C}\Theta_3 + \bar{C}aS$$

Schwefelnatrium Kohlensaures Calcium Kohlensaures Natrium Schwefelcalcium

In der Ausführung selbst fallen die zweite und dritte Phase zusammen, indem das schwefelsaure Natrium in einer Operation mit Kohle und kohlensaurem Calcium gleichzeitig behandelt wird. Dabei verbindet sich ferner das Schwefelcalcium, welches gebildet wird, mit einem Theil des Kalks zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $3\,CaS, CaO$ oder $3\,\bar{C}aS, \bar{C}a\Theta$, so dass durch obige Formelgleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang etwas complicirter erscheint. Die Zersetzung geht thatsächlich in einer Weise vor sich, die durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt wird:

$$3\,(Na_2S_2O_8) + 4\,(Ca_2C_2O_6) + 26\,C = 3\,(Na_2C_2O_6) + 6\,CaS, 2\,CaO + 14\,C_2O_2$$

oder:

$$3\,(Na_2S\Theta_4) + 4\,(\bar{C}a\bar{C}\Theta_3) + 13\,\bar{C} = 3\,(Na_2\bar{C}\Theta_3) + 3\,\bar{C}aS, \bar{C}a\Theta + 14\,\bar{C}\Theta.$$

Die durch diese Operationen gebildete, steinharte geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches kohlensaures Natrium löst, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch Abdampfen der Laugen wird die Soda krystallisirt erhalten.

Nach einem im Principe mit dem Leblanc'schen übereinstimmenden Verfahren wird gegenwärtig aus Chlorkalium kohlensaures Kalium fabrikmässig dargestellt (Vergl. S. 457).

Die Sodafabrikation bietet ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens chemisch-technischer Operationen dar.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodaproduction gewinnt man Salzsäure als Nebenproduct. Diese lässt man aber nicht verloren gehen, sondern verwerthet sie entweder als solche, oder benutzt sie zur Chlorentwickelung mit Braunstein, indem man nebenbei Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefelsäure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure statt sie von aussen zu beziehen, häufig selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda, schwefelsaures Natrium und Schwefelsäure dargestellt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen sind die Anwendungen der Soda dieselben, wie die der Potasche. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der Medicin und in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht.

Saures kohlensaures Natron.

Saures kohlensaures Natrium. Saures Natriumcarbonat. Saures kohlensaures Natron. Natronbicarbonat: $NaHC_2O_6$ oder HO, NaO, C_2O_4 oder $NaH\Theta\Theta_3$. Kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwierig lösliche Krystalle. Besitzt im Uebrigen dieselben Eigenschaften und wird auf ähnliche Weise dargestellt wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem neutralen kohlensauren Natrium mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde, oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Es wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brausepulver.

Anderthalb-kohlensaures Natron.

Anderthalb-kohlensaures Natrium. Anderthalb-kohlensaures Natron. Natriumsesquicarbonat: $2\,(Na_2C_2O_6), C_2O_4 + 6$ aq. oder $H_2Na_4(\Theta\Theta_3)_3 + 2\,H_2\Theta$. Dieses Salz stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monokline Krystalle dar, welche in einer Soda enthalten sind, die unter dem Namen

Trona oder Urao in den Handel kommt. Dieselbe stammt aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos und enthält ausser Natriumsesquicarbonat schwefelsaures Natrium und Chlornatrium in wechselnden Mengen.

Schwefelsaures Natron.

Neutrales schwefelsaures Natrium. Neutrales Natriumsulfat. Neutrales schwefelsaures Natron. **Glaubersalz**: $Na_2S_2O_8 + 20$ aq. oder $2NaO, S_2O_6 + 20$ aq. oder $Na_2S\Theta_4 + 10H_2\Theta$. Findet sich im Handel in grossen durchsichtigen, klaren, monoklinen Krystallen, die 55·76 Proc. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser, und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden bitterlich-salzigen Geschmack und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei + 33° C.; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter + 20° C. liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 20 Verb.-Gew. oder 10 Mol. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Verbindungsgewichten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben in Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und schwefelsaurer Bittererde in Spanien im Ebrothale bei Madrid, und an anderen Orten. Man erhält es direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlensaurem Natrium mit Schwefelsäure. Es wird aber im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure:

$$2NaCl + H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + 2HCl,$$

oder:

$$2NaCl + H_2S\Theta_4 = Na_2S\Theta_4 + 2HCl$$

und bei mehreren anderen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils des Kochsalzes, indem man dieselbe stark erkältet, wobei das schwefelsaure Natrium auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation und als Arzneimittel angewendet.

Saures schwefelsaures Natrium. Saures Natriumsulfat. Saures schwefelsaures Natron: $HNaS_2O_8$ oder HO, NaO, S_2O_6 oder $HNaS\Theta_4$. Wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsauren Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft. Lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche von saurem Geschmack. Beim Erwärmen verlieren sie alles Wasser un' die Hälfte ihres Säuregehalts. Es bleibt neutrales Salz zurück. **Saures schwefelsaures Natron.**

Unterschwefligsaures Natrium. Unterschwefligsaures Natron. Natriumhyposulfit: $Na_2S_4O_6$ oder $(NaO)_2, S_4O_4$ oder $Na_2S_2\Theta_3$. Grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab, und verwandelt sich in schwefligsaures Natron: **Unterschwefligsaures Natron.**

$$Na_2S_4O_6 = Na_2S_2O_6 + 2S,$$

oder:

$$Na_2S_2\Theta_3 = Na_2S\Theta_3 + S.$$

Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab und das schwefligsaure Natrium oxydirt sich zu schwefelsaurem Natrium.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt. Auch durch Oxydation einer Lösung von Schwefelnatrium an der Luft wird es gebildet. Man wendet es in der Photographie an, um die in der *Camera* durch die Einwirkung des Lichtes nicht veränderten Antheile des Jod- und Chlorsilbers, welche Verbindungen in unterschwefligsaurem Natron löslich sind, hinwegzunehmen. Auch zur Entfernung des, in mit Chlor gebleichten Zeugen rückständigen Chlors wird es benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und schwefelsaures Salz umsetzt. Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt. **Antichlor.**

Salpetersaures Natrium. Salpetersaures Natron. Natriumnitrat. Syn. Chilisalpeter: $NaNO_6$ oder NaO, NO_5 oder $NaN\Theta_3$. Krystallisirt in zuweilen würfelähnlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer oder Würfelsalpeter erhalten. **Salpetersaures Natron.**

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Salpeters überein und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigen Preises halber gegenwärtig sehr häufig zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht. Auch Kalisalpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurem Natrium und kohlensaurem Kalium vermischt. Es bildet sich dabei kohlensaures Natrium

und salpetersaures Kalium, welch letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:

$$2(NaNO_6) + K_2C_2O_6 = Na_2C_2O_6 + 2(KNO_6),$$

oder: $$2(NaN\Theta_3) + K_2 C\Theta_3 = Na_2 C\Theta_3 + 2(KN\Theta_3);$$

auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalisalpeter gewinnen.

Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht, hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chili und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel bildet. Das Salz wird einfach gesammelt, roh nach Europa gesendet und hier durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natriumhydroxyd oder von kohlensaurem Natron mit Salpetersäure.

Natriumsalze der Phosphorsäuren.

Natriumsalze der Phosphorsäuren.

Die Verbindungen des Natriums mit der Phosphorsäure sind denen des Kaliums mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natriumsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure, die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure zu unterscheiden.

Gewöhnliches phosphorsaures Natrium: $Na_2H, PO_8 + 24$ aq.

Von diesen Salzen ist unter dem Namen **gewöhnliches phosphorsaures Natrium** oder phosphorsaures Natron der Officinen, sowie unter der neueren Bezeichnung: Hydrodinatriumphosphat, bekannt die Verbindung:

$$Na_2HPO_8 + 24 \text{ aq. oder } NaH_2P\Theta_4 + 12H_2\Theta.$$

Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Seine 24 Verbindungsgewichte Wasser, dem Gewichte nach 60·33 Proc. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° C. weg, ein weiteres aus dem unzersetzten Wasserstoff der Säure stammendes geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei + 31° C. krystallisiren, so liefert es dann nur 17 Verbindungsgewichte Wasser; es hat also dann die Formel

$$Na_2HPO_8 + 16 \text{ aq. oder } Na_2HP\Theta_4 + 8H_2\Theta.$$

Mit salpetersaurem Silber giebt das gewöhnliche phosphorsaure Natrium einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber.

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harne. Man erhält es durch Sättigen reiner, oder aus Knochen bereiteter Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Der noch unersetzte Wasserstoff in diesem Salze kann durch Metalle vertreten werden.

Dreibasisches phosphorsaures Natrium.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und dampft ab, so erhält man das Salz

$$Na_3PO_8 \text{ oder } Na_3P\Theta_4$$

Trinatriumphosphat in dünnen Prismen, in welchem also alle 3 Verbindungsgewichte oder Atome Wasserstoff der Säure durch Natrium vertreten sind. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Verbindungsgewichte oder 12 Mol. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:

$$Na_3PO_8 + 24\,aq. \text{ oder } Na_3P\Theta_4 + 12\,H_2\Theta.$$

Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums eben so viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz

$$NaH_2PO_8 \text{ oder } NaH_2P\Theta_4,$$

Saures phosphorsaures Natrium.

welches auch wohl als **saures phosphorsaures Natrium** oder **Dihydronatriumphosphat** bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Verbindungsgewichte oder 1 Mol. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:

$$NaH_2PO_8 + 2\,aq. \text{ oder } NaH_2P\Theta_4 + H_2\Theta$$

geschrieben werden muss. Das Krystallwasser geht beim Erwärmen auf 100°C fort.

Pyrophosphorsaures Natrium.

Pyrophosphorsaures Natrium: $Na_2PO_7 + 10\,aq.$ oder $Na_4P_2\Theta_7 + 10\,H_2\Theta$. Farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber gebend. Durch Glühen dieses Salzes, oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums wird es im wasserfreien Zustande erhalten, wobei es in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das saure Salz: Hydro-Natriumpyrophosphat:

$$NaHPO_7 + 2\,aq. \text{ oder } Na_2H_2P_2\Theta_7 + 2\,H_2\Theta$$

bis auf 190 bis 204°C. erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser.

Metaphosphorsaures Natrium.

Metaphosphorsaures Natrium: $NaPO_6$ oder $NaP\Theta_3$. Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natriums als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches und an der Luft

zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

Lässt man das geschmolzene Salz langsam erkalten, so ist es dann in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 3 Verb.-Gew. oder $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Unterchlorigsaures Natron.

Unterchlorigsaures Natrium. Unterchlorigsaures Natron: $NaClO_2$ oder NaO, ClO oder $NaCl\Theta$. Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich-grüne, chlorartig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend (Chlornatronflüssigkeit, *Eau de Labarraque*), beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natrium. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlensaures Natrium und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natrium. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlensaurem Natrium wird es dargestellt.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natrium.

Borsaures Natrium. Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit Natrium: ein sogenanntes neutrales und ein saures oder zweifach-borsaures Natron. Beide sind anomale Salze und entsprechen nicht der normalen Borsäure: HBO_6, sondern zwei Säuren des Bors, welche sich zu jener ähnlich verhalten, wie die Pyro- und Metaphosphorsäure zur dreibasischen: $H_2Bo_4O_{14}$ und HBO_4. Das wichtigste Salz ist das der ersteren Säure entsprechende, unter dem Namen Borax bekannte.

Borax.

Saures borsaures Natrium. Borax: $Na_2Bo_4O_{14} + 20\,aq.$ oder $NaO, 2BoO_3 + 10\,aq.$ oder $Na_2Bo_4\Theta_7 + 10\,H_2\Theta$. Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumenszunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen + 60 bis 80°C. krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 10 Verb.-Gew. Krystallwasser (auf die erste der gegebenen Formeln berechnet) enthalten (octaëdrischer Borax).

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Thibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten, und wird daraus durch Verdunsten des Wassers derselben im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden aber in Europa (Italien) aus Borsäure und kohlensaurem Natrium dargestellt.

Tinkal.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz. Man gebraucht ihn zum Löthen der Metalle, als Flussmittel bei der Reduction von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von Glasperlen. Das durch Erhitzen von Borax erhaltene Glas besitzt nämlich die Eigenschaft, viele Metalloxyde in der Rothgluth mit bestimmter Färbung aufzulösen, was man zur Erkennung kleiner Mengen von Metalloxyden benutzt. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Loth, zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor. Endlich wird der Borax, gemengt mit schwefelsaurer Magnesia, als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe, die mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Thle. Borax, 3 Thle. Bittersalz) getränkt werden, angewendet.

Eine Verbindung von Borax mit borsaurem Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit bekanntes Mineral.

Kieselsaures Natrium. Kieselsaures Natron. Natriumsilicat. Von diesem Salze gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

Kieselsaures Natron.

Natronwasserglas.

Haloidsalze des Natriums.

Ihr Charakter ist derselbe, wie der der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlornatrium. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz: NaCl. Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind; bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch wohl in Octaëdern, ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack" überhaupt abgeleitet ist.

Chlornatrium.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser dampfförmig werdend, die Krystalle auseinandersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslicher. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natrium umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der Soda dient.

Vorkommen.

Das Kochzalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien in fester Form als Steinsalz; ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliessend, sättigten; in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3·4 bis 3·7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. vom Rückstande desselben. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Gewinnung.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen und zwar

Bergmännisch.

a. bergmännisch als Steinsalz,

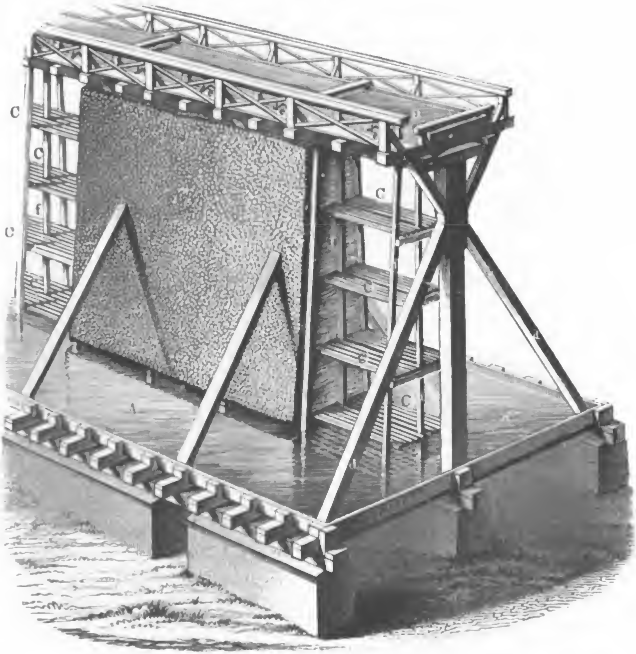
Salinenbetrieb.

b. durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung von Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Balkenwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Soole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet, und namentlich einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwerlöslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt und derartige Gebäude heissen Gradirhäuser. Fig. 174 zeigt ein Gradirwerk mit einem Stücke der Dornenwand. Die Soole fliesst aus den Reservoirs *D*, die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, in Rinnen auf der Höhe des Gradirwerkes und von hier aus auf die Dornen *B*, wo sie in feine Tropfen vertheilt, in Folge der ausserordentlichen Flächenvermehrung, namentlich bei trockener, mässig bewegter Luft sehr rasch verdunstet. Die so concentrirte Lauge sammelt sich in dem Bassin *A* allmählich an, in welchem die Dornenwand steht. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig und wird dann

Gradirhäuser.

mit Anwendung von Wärme in den sogenannten Sudhäusern durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise behandelt

Fig. 174.



man die sogenannten künstlichen Soolen, die man da bereitet, wo das Steinsalz zu unrein ist, um als solches in den Handel gebracht zu werden. Man lässt nämlich zu den Steinsalzlagern Wasser fliessen und letzteres sich mit dem Salze sättigen, und befördert hierauf die so erhaltene Soole durch Pumpwerke zu Tage.

c. Aus dem Meerwasser, indem man dieses in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil der Natur der Sache nach nur in südlichen heissen Ländern bedient; oder gewissermaassen nach dem entgegengesetzten Principe, indem man das Seewasser gefrieren lässt, wobei nach Abscheidung des als Eis fest gewordenen Wassers eine Flüssigkeit zurückbleibt, die noch alles

Aus dem Meerwasser.

Salz gelöst hält und leicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Letzteres Verfahren kommt selbstverständlich nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, zur Anwendung.

Im Kleinen erhält man Chlornatrium durch Sättigen von kohlensaurem Natrium mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:

$$Na_2C_2O_6 + 2HCl = 2NaCl + 2HO + C_2O_4,$$

oder:

$$Na_2ƟΘ_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2Θ + ƟΘ_2.$$

Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen, Cordona in Spanien und die erst in neuerer Zeit eröffneten im Thüringer Becken (Stassfurt etc.). Salinen, Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern.

Jod-, Brom- und Fluornatrium.

Jod-, Brom- und Fluornatrium verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften, als auch auf ihr Vorkommen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Dieselben verhalten sich den Kaliumverbindungen durchaus entsprechend; von den Sulfosalzen des Natriums erwähnen wir:

Schlipp'sches Salz.

Sulfantimonsaures Natrium. Antimonsulfid-Schwefelnatrium. Schlipp'sches Salz: $Na_3SbS_8 + 18$ aq. oder $3NaS, SbS_5 + 18$ aq. oder $Na_3SbS_4 + 9H_2Θ$.

Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren Antimonsulfid als schön orangerothen Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. (Vergl. S. 304.) Die Fällung durch Säuren erläutern nachstehende Formelgleichungen:

$$2(Na_3SbS_8) + 3(H_2S_2O_8) = 3(Na_2S_2O_8) + 6(HS) + (2SbS_5),$$

oder:

$$2(Na_3SbS_4) + 3(H_2SΘ_4) = 3(Na_2SΘ_4) + 3H_2S + Sb_2S_5.$$

Das Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

Lithium.

Symbol Li. Verbindungsgewicht = 7. Atomgewicht = 7. Specif. Gewicht 0·5936.

Eigenschaften.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 180° C. schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie das Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem intensiven Lichte zu Lithiumoxyd, aber erst, wenn es bis über 180° C. erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es so wie Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Vorkommen.

Vorkommen. Als solches findet sich das Lithium in der Natur nicht.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält es aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stroms. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkungen galvanischer Ströme dar und insbesondere der Metallreductionen. Es eignet sich deshalb die Darstellung des Lithiums zu einem Collegienversuche.

Bei der Anstellung desselben verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über der doppelten Weingeist- oder Gaslampe geschmolzen, und es werden dann die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie in das geschmolzene Chlorid eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes gefeilten Spitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorid in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dergl. abgelöst. Auf diese Weise lassen sich, da man diese Operation alle drei Minuten wiederholen kann, in kurzer Zeit an die 30 Gramm Lithium reduciren.

Durch Methoden, ähnlich denjenigen, die man zur Reduction des

Kaliums und Natriums anwendet, das Lithium zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch den Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bunsen und Matthiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Lithion.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon, LiO, und Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist im reinen Zustande bekannt, und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel noch nicht festgestellt. Das Lithiumhydroxyd oder Lithionhydrat: $LiHO_2$ oder LiO, HO oder LiHΘ, stellt eine weisse, durchsichtige, schon unter der Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist.

Lithium- oder Lithionsalze.

Lithionsalze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig) und färben die Weingeist- und Löthrohrflamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum zeigt eine sehr charakteristische prächtig carminrothe, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* des Sonnenspectrums bei 31 der Scala (Natriumlinie bei 50) liegende, und eine schwache gelbe Linie, welche aber nicht mit der gelben Natronlinie zusammenfällt, sondern bei 46 der Scala liegt. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phosphorsauren Lithiums werden die Auflösungen der übrigen Lithiumsalze in concentrirtem Zustande durch kohlensaures Ammonium und durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in geringen Mengen. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 Kilo Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser,

in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des Frankenjura, in Meteoriten, in mehreren Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabacksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Kohlensaures Lithium.

Kohlensaures Lithium: $Li_2C_2O_6$ oder $2\,LiO, C_2O_4$ oder $Li_2 C\Theta_3$. Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deutlich alkalisch schmeckend und reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten werden.

Salpetersaures Lithium.

Salpetersaures Lithium: $LiNO_6$ oder LiO, NO_5 oder $LiN\Theta_3$. Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Geschmack.

Schwefelsaures Lithium.

Schwefelsaures Lithium: $Li_2S_2O_8 + 2$ aq. oder $2\,LiO, S_2O_6 + 2$ aq. oder $Li_2S\Theta_4 + H_2\Theta$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser. Auch ein saures Salz kann dargestellt werden.

Phosphorsaures Lithium.

Phosphorsaures Lithium: $Li_3PO_8 +$ aq. oder $3\,LiO, PO_5 +$ aq. oder $Li_3P\Theta_4 + \frac{1}{2}\,H_2\Theta$. Weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100° C. sein Krystallwasser vollständig verliert. Bedarf zur Lösung 2539 Thle. reinen und 3920 Thle. ammoniakhaltigen Wassers.

Chlorlithium.

Chlorlithium: $LiCl$. Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfliesst an der Luft. In offenen Gefässen erhitzt, verliert es etwas Chlor und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Es dient zur elektrolytischen Darstellung des Lithiums.

Ueber die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen u. s. w. vergl. die grösseren Handbücher.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4.

Die wässerige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben gesehen, dass die wässerige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte kaustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, kaustisch, d. h. ätzend wirkende und energisch basisch oder alkalisch reagirende Flüssigkeit darstelle, sonach Eigenschaften besitze, welche, abgesehen von dem Mangel an Feuerbeständigkeit, ganz mit denen der kaustischen Alkalien, oder der sogenannten Hydroxyde (Oxydhydrate) der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem kaustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die kaustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch

kaustisches Ammoniak und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man eine Krystallisation, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigt, und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kalis insbesondere, insofern nämlich die so aus der Neutralisation von Säuren mit Ammoniak entstehenden Salze mit den correspondirenden Kalisalzen isomorph sind. Die wässerige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, obgleich seiner Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem in keiner Weise besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und ihrer Salze in Einklang zu bringen, so hat man dies doch zu thun versucht, gestützt auf wichtige Thatsachen, die folgende sind:

Wenn sich Ammoniak mit Säurehydraten vereinigt, so wird das sogenannte Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, Wasser abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einer Säure zu einem Salze vereinigt, so findet eine Abscheidung von Wasser nicht statt. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Säuren, gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde. Z. B.:

Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure erhalten wir schwefelsaures Kalium und Wasser:

$$2\,KHO_2 + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 4\,HO,$$

oder:

$$2\,(KH\Theta) + H_2S\Theta_4 = K_2S\Theta_4 + 2\,H_2\Theta.$$

Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:

$$KHO_2 + HCl = KCl + 2\,HO,$$

oder:

$$KH\Theta + HCl = KCl + H_2\Theta.$$

Durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure dagegen erhalten wir sogenanntes schwefelsaures Ammoniak:

$$2\,NH_3 + H_2S_2O_8 = 2\,NH_3, H_2S_2O_8,$$

oder:

$$2\,NH_3 + H_2S\Theta_4 = 2\,NH_3, H_2S\Theta_4,$$

und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure sogenanntes chlorwasserstoffsaures Ammoniak:

$$NH_3 + HCl = NH_3, HCl.$$

Man hat Gründe, die Existenz einer Verbindung: NH_4 des Ammoniums anzunehmen.

Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Verb.-Gew. oder At. Stickstoff 4 Verb.-Gew. oder At. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:

$$NH_4$$

wäre.

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar im freien Zustande nicht genau bekannt, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, in welchem

sie alle Eigenschaften eines **Amalgams**, d. h. einer Legirung von Quecksilber besitzt, **und mit den Amalgamen des Natriums und Kaliums überraschende Uebereinstimmung zeigt**. Es stellt dieses Ammoniumamalgam eine metallglänzende Masse dar, von der Farbe des Quecksilbers, zuweilen in Krystallen zu erhalten, und bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber, in Ammoniak- und in Wasserstoffgas und zwar in solchen Raumverhältnissen, **dass man das Ammonium eben nach der Formel NH_4 zusammengesetzt betrachten muss**.

Aus diesen merkwürdigen Thatsachen folgt, dass die Verbindung NH_4, das Ammonium, ein **metallähnlicher** Stoff sein muss, da er sich mit Quecksilber gleich Metallen amalgamirt, und wir hätten sonach hier die bemerkenswerthe Anomalie, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein einfacher verhalten kann, dass es, wenn man will, aus Metalloiden zusammengesetzte Metalle gebe. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass sich der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt, und der positive Pol in letzterer befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Noch bequemer erhält man Ammoniumamalgam, indem man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsaurem Ammoniak in Berührung bringt. Die Formel des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks oder Salmiaks ist:

$$NH_3, HCl.$$

Salmiak und Natriumamalgam geben nach der Formelgleichung:

$$NH_3, HCl + HgNa = NaCl + NH_4\,Hg,$$

oder: $$2(NH_3, HCl) + HgNa_2 = 2\,NaCl + (NH_4)_2Hg$$

Chlornatrium und Ammoniumamalgam.

Man hat weiterhin durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Kalium oder Natrium in zugeschmolzenen Röhren Verbindungen dargestellt, welche man **Kalium-** und **Natriumammonium** nennt und die als Ammonium betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Kalium oder Natrium ersetzt ist, deren Formel demnach NH_3K und NH_3Na geschrieben werden muss. Man hat ferner durch wechselseitige Einwirkung von Chlorsilberammoniak und Natrium, auf ein Gemisch der Chloride des Baryums, Kupfers, Quecksilbers und Silbers, **Baryum-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberammonium**, als schon bei gewöhnlichem Drucke und mittlerer Temperatur sich von selbst zersetzende dunkelrothe oder blaue metallglänzende Flüssigkeiten erhalten, und glaubte endlich auch das **freie Ammonium**, durch Behandlung von Chlorammonium mit Kalium- oder Natriumammonium im zugeschmolzenen

Versuche, das freie Ammonium zu gewinnen.

Rohre und bei niederer Temperatur gewonnen zu haben. Es soll eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niederer Temperatur nur wenig Stunden sich unzersetzt hält und über + 12° bis 14° sich rasch in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Die Eigenschaften dieser Körper machen eine genaue Untersuchung derselben sehr schwierig und Analysen exacterer Art so gut wie unmöglich. Es sind demnach alle diese Angaben mit Vorsicht aufzunehmen.

Nach der Ammoniumtheorie ist das Oxyd des Ammoniums im wässerigen Ammoniak enthalten.

Ist es nun aber nach den gegebenen Erläuterungen so gut wie gewiss, dass NH_3 Wasserstoff aufzunehmen und zu NH_4, d. h. Ammonium, einem metallähnlichen Stoffe, zu werden vermag, so liegt ebenso gut die Möglichkeit vor, dass dieses Ammonium sich mit Sauerstoff zu einem Oxyde, dem Ammoniumoxyde, NH_4O oder $(NH_4)_2\Theta$, zu vereinigen vermöge, dessen basische Natur ebenso ausgebildet wäre, wie die des Natrium- oder Kaliumoxydes, und welches sich von diesen Oxyden im Wesentlichen nur dadurch unterscheiden würde, dass das darin enthaltene Metall kein einfacher Körper wäre, sondern ein zusammengesetzter, aber sich wie ein Metall verhaltender.

Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im kaustischen Ammoniak enthalten und es würde sich überall da, wo Ammoniak mit Wasser oder den Elementen desselben zusammentrifft, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO oder $2\,NH_3$ und $H_2\Theta$ würden sich umsetzen zu

$$(NH_4)O, \text{ oder } (NH_4)_2\Theta.$$

Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd $(NH_4)HO_2$ oder $(NH_4)O, HO$ oder $(NH_4)H\Theta$, d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

$2\,NH_3$ und $H_2S_2O_8$ oder $H_2S\Theta_4$ würden sich umsetzen in

$$(NH_4)_2\,S_2O_8,$$

oder:

$$(NH_4)_2\,S\Theta_4,$$

d. h. zu schwefelsaurem Ammonium.

Wo Ammoniak endlich mit Wasserstoffsäuren in Wechselwirkung träte, vereinigte sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Ammoniak zu Ammonium und dieses mit den Salzbildnern zu einem Haloidsalz: NH_3 und HCl gäben daher $(NH_4)Cl$, d. h. Chlorammonium.

Nach dieser Theorie, welche unter dem Namen der Ammoniumtheorie bekannt ist, wären die Ammoniaksalze Ammoniumsalze.

Bei der Ammoniumtheorie handelt es sich nicht um die Zahl, das Gewichtsverhältniss oder die Qualität der Elemente der betreffenden Verbindungen, sondern einfach um die Art, wie man sich diese Elemente gruppirt denkt; die Theorie führt nur zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten und der Zweck derselben ist: Consequenz der Anschauung in der Betrachtung, in ihren Eigenschaften sehr ähnlicher Verbindungen.

Es ist aber nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, eine Anomalie ist, und dass durch selbe die Einfachheit der übrigen Metalle, wenn man consequent sein will, gewissermaassen in Frage gestellt wird. Wir werden aber später in der organischen Chemie sehen, dass das Ammonium, welches als zusammengesetzter, sich wie ein einfacher verhaltender Körper, in der anorganischen Chemie eine Anomalie ist, in der Constitution organischer Körper eine sehr mächtige Stütze findet, denn bei diesen wird die Anomalie: dass sich zusammengesetzte Körper wie einfache verhalten, zur Regel und wir werden dort eine Menge solcher Körper, sogenannte zusammengesetzte Radicale, kennen lernen.

Die Theorie des Ammoniums wird durch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie gestützt.

Zur übersichtlichen Erläuterung der obigen Theorien lassen wir eine Gegenüberstellung der Formeln einiger Ammoniakverbindungen nach der Ammoniak- und Ammoniumtheorie folgen:

Schematische Zusammenstellung der Formeln.

$2\,NH_3, H_2S_2O_8$	$(NH_4)_2S_2O_8$
oder: $2\,NH_3, H_2S\Theta_4$	$(NH_4)_2S\Theta_4$
Schwefelsaures Ammoniak,	Schwefelsaures Ammoniumoxyd,
NH_3, HNO_6	$(NH_4)NO_6$
oder: $NH_3, HN\Theta_3$	$(NH_4)N\Theta_3$
Salpetersaures Ammoniak,	Salpetersaures Ammoniumoxyd,
NH_3HCl	$(NH_4)Cl$
Chlorwasserstoffsaures Ammoniak,	Chlorammonium,
NH_3, HS	$(NH_4)S$
oder: $2(NH_3), H_2S$	$(NH_4)_2S$
Schwefelwasserstoff-Ammoniak,	Schwefelammonium,

u. s. w.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von Berzelius entwickelt, nachdem sie bereits früher von Ampère versucht war.

Geschichtliches.

Ammonium- oder Ammoniaksalze.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig-stechend und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft, einen Theil ihres Ammoniaks. Mit den Alkalien und anderen Metalloxyden stark basischen Charakters zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Bräunung von darüber gehaltenem Curcumapapier, sowie an der Eigenschaft, mit einer, in Gestalt eines Tropfens an einem Glasstabe, darüber gehaltenen flüchtigen Säure weisse Nebel

Ammoniaksalze.

zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniaksalze haben grosse Neigung, mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze zu bilden. Platinchlorid fällt daraus einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid.

Die Ammoniaksalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Schnee- und Regenwasser, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe: Leichen, Excremente, in Fäulniss und Verwesung übergehen. Ueber die Bildungsweisen der Ammoniaksalze vergl. die Bildung des Ammoniaks (S. 159). Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe und die Fäulniss des Harns. Die wichtigeren Ammoniaksalze sind folgende:

Kohlensaures Ammonium.

Neutrales kohlensaures Ammonium. Diammoniumcarbonat: $(NH_4)_2C_2O_6 + 2$ aq. oder $(NH_4O)_2, C_2O_4 + 2$ aq. oder $(NH_4)_2 \Theta\Theta_3 + H_2\Theta$. Feine, seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol, an der Luft sich ausserordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwickelung zersetzend; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht, wobei sie in saures kohlensaures Ammonium übergehen. Bei gelindem Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe schmelzen die Krystalle und liefern endlich ein Sublimat.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von Ammoniak auf das nachstehend beschriebene.

Anderthalb-kohlensaures Ammonium. Ammoniumsesquicarbonat: $2([NH_4]_2C_2O_6), C_2O_4$ oder $2NH_4O, C_2O_6$ oder $2([NH_4]_2\Theta\Theta_3), \Theta\Theta_2$. Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in **zweifach-kohlensaures Ammoniak** oder **saures kohlensaures Ammonium** $(NH_4)H, C_2O_6$ oder $(NH_4)H\Theta\Theta_3$, grosse, farblose, rhombische Prismen.

Das anderthalb-kohlensaure Ammonium ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen: *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* und wird zu ärztlichen Zwecken auch wohl künstlich, durch Vermischen von reinem kohlensauren Ammonium und brenzlichem Thieröl bereitet.

Sal cornu cervi volatile.

Rein erhält man es durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Chlorammonium und 2 Thln. kohlensaurem Kalk:

$$6 (NH_4Cl) + 3 (Ca_2C_2O_6) = 6 CaCl + ([NH_4]_4, C_6O_{16}) + 2 NH_3 + 2 HO,$$

oder:

$$6 (NH_4Cl) + 3 (\Theta a \Theta \Theta_3) = 3 \Theta a Cl_2 + (NH_4)_4 \Theta_3 \Theta_8 + 2 NH_3 + H_2\Theta.$$

Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Kalk, sowie durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlensaures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammonium.

Schwefelsaures Ammonium. Ammoniumsulfat. Schwefelsaures Ammoniak: $(NH_4)_2S_2O_8$ oder $(NH_4O)_2, S_2O_6$ oder $(NH_4)_2S\Theta_4$. Mit denen des schwefelsauren Kaliums isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammonium: $(NH_4)_2S_2O_6$ oder $(NH_4)_2S\Theta_3$, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von ebenso viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann es in das saure Salz: $(NH_4)HS_2O_8$ oder $(NH_4)HS\Theta_4$, verwandelt werden. Man erhält das neutrale Salz durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlensaurem Ammonium mit schwefelsaurem Kalk, oder auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, indem man das viel Ammoniak, namentlich auch Ammoniumbicarbonat enthaltende Leuchtgas behufs der Reinigung durch Schwefelsäure leitet.

Salpetersaures Ammonium.

Salpetersaures Ammonium. Ammoniumnitrat. Salpetersaures Ammoniak: $(NH_4)NO_6$ oder NH_4O, NO_5 oder $(NH_4)N\Theta_3$. Lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich und schon beim Liegen an der Luft feucht werdend. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen geradeauf in Wasser und Stickoxydul:

$$(NH_4)NO_6 = 4 HO + 2 NO,$$

oder:

$$(NH_4)N\Theta_3 = 2 H_2\Theta + N_2\Theta.$$

Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der alte Name: *Nitrum flammans.*

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Salpetrigsaures Ammonium.

Salpetrigsaures Ammonium. Ammoniumnitrit. Salpetrigsaures Ammoniak: $(NH_4)NO_4$ oder NH_4O, NO_3 oder $(NH_4)N\Theta_2$.

Undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas:

$$(NH_4)NO_4 = 4HO + 2N,$$

oder:

$$(NH_4)N\Theta_2 = 2H_2\Theta + 2N.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die wässerige Lösung des Salzes, wenn sie bis auf 50° C. erhitzt wird.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Salmiak und Wasser, oder durch Zerlegung von salpetrigsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammonium. Geringe Mengen dieses Salzes bilden sich bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammoniakdämpfe, wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, bei der Einwirkung von Kupfer und Luft auf Ammoniak, bei der Verbrennung des Wasserstoffs und aller organischen Körper im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in der Luft, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an der Luft scheinen sich Spuren dieser Verbindung zu bilden.

Phosphorsaures Ammonium.

Phosphorsaures Ammonium. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammonium in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium entsprechende Salz: Hydro-diammoniumphosphat:

$$(NH_4)_2HPO_8 \text{ oder } 2NH_4O, HO.PO_5 \text{ oder } (HN_4)_2HP\Theta_4.$$

Grosse, klare, monokline Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammonium, Dihydro-ammoniumphosphat:

$$(HN_4)H_2PO_8 \text{ oder } 2HO, NH_4O.PO_5 \text{ oder } (NH_4)H_2P\Theta_4.$$

Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium. Hydro-natriumammoniumphosphat: NH_4NaHPO_8 oder $NH_4O, NaO, HO.PO_5$ oder $NH_4NaHP\Theta_4$, übersichtlicher $\left.\begin{matrix}NH_4\\Na\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$. Dieses Salz krystallisirt mit 8 Verb.-Gew. oder 4 Mol. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dass metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt. Man kann dieses Salz durch Abdampfen von gefaultem Harn gewinnen, in dem es in reichlicher Menge enthalten ist; auch aus einem Gemische der Lösungen von phosphorsaurem Natron und Salmiak krystallisirt es.

Phosphorsalz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Haloidsalze des Ammoniums.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Ammoniaksalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern, und sind unzersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniaks ist Haloidsalze des Ammoniums.

Chlorammonium. Syn. **Salmiak.** Salzsaures Ammoniak: $(NH_4)Cl$. So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhalten, runde durchscheinende, zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist. Chlorammonium.

Der Salmiak schmeckt scharf und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation).

Ist bisher im Mineralreiche nur selten als vulcanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven gefunden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Harne, im Magensafte der Wiederkäuer sind geringe Mengen davon gefunden.

Wegen der technischen Wichtigkeit des Salmiaks — derselbe ist ein geschätztes Arzneimittel, dient zur Bereitung des kaustischen Ammoniaks (daher der ältere Name Salmiakgeist für letzteres Präparat), des kohlensauren Ammoniaks, findet in der Färberei Anwendung u. dgl. m. — wird derselbe gegenwärtig im grossen Maassstabe fabrikmässig dargestellt.

Früher wurde aller Salmiak aus Egypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russ, der sehr reich an kohlensaurem Ammoniak ist, gewonnen wurde. Gegenwärtig aber wird er in Europa bereitet, und zwar gewöhnlich aus dem durch trockene Destillation von Thierstoffen erhaltenen kohlensauren Ammoniak durch Sättigung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Sublimiren, oder auch als Nebenproduct in den Leuchtgasfabriken, indem man das an Ammoniak reiche Gas durch Salzsäure leitet, endlich auch wohl durch Ueberführung des schwefelsauren Ammoniaks in Salmiak, indem man ersteres mit Kochsalz versetzt und sublimirt; es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstande:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NaCl = Na_2S_2O_8 + 2\,NH_4Cl,$$

oder:

$$(NH_4)_2S\Theta_4 + 2\,NaCl = Na_2S\Theta_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium: NH_4S oder $(NH_4)_2S$. Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässeriges kaustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niederer Temperatur (— 18° C.) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid: Ammoniumsulfhydrat: $(NH_4)HS_2$ oder NH_4S, HS oder $(NH_4)HS$. Farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung von gleichen Vol. Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man kaustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle benutzt wird.

Digerirt man Sulfide oder elektronegative Schwefelmetalle mit Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium der Laboratorien), so bilden sich Sulfosalze.

Hydroxylaminsalze.

Hydroxylaminsalze.

Bei der Reduction von salpetriger Säure, oder von Salpetersäure durch Wasserstoff in *statu nascendi*, sowie auch durch directe Vereinigung von Stickoxyd mit Wasserstoff, entwickelt aus Zinn und verdünnter Salzsäure, bilden sich neben Ammoniumsalzen die Salze einer Base, welche als Hydroxylamin bezeichnet wird, und welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze die Formel:

$$NO_2H_3 = N\Theta H_3$$

zukommt. Vom Standpunkte der neueren Theorien und unter der Anwendung der Atomgewichte kann man sie als ein Molekül Ammoniak betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch den Wasserrest ΘH (Hydroxyl) substituirt ist, was in der Formel:

$$N''' \left\} \begin{matrix} H_2 \\ \Theta H \end{matrix} \right.$$

seinen Ausdruck findet. Die freie Basis ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche völlig geruchlos ist, aber stark alkalisch reagirt. Wird diese Lösung erhitzt, so verflüchtigt sich ein Theil wie es scheint unzersetzt, der grösste Theil aber zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak. Verdunstet, hinterlässt dieselbe keinen Rückstand. Die Lösung wirkt reducirend und fällt aus den Auflösungen von Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle und fällt die Salze der meisten unedlen Metalle als Hydroxyde. Wird eine concentrirte Lösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen Stickstoff, etwas Stickoxydul und Ammoniak.

Die Salze des Hydroxylamins sind gut charakterisirt und krystallisirbar.

Salzsaures Hydroxylamin: NO_2H_3, HCl oder $N\Theta H_3, HCl$. Krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in spiessigen (monoklinen) Krystallen, ist löslich in Wasser und selbst absolutem Alkohol (Trennung von Salmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser. Salzsaures Hydroxylamin.

Schwefelsaures Hydroxylamin: $(NO_2H_3)_2 H_2S_2O_8$ oder $(N\Theta H_3)_2 H_2S\Theta_4$. Krystallisirt in grossen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Schwefelsaures Hydroxylamin.

Man gewinnt salzsaures Hydroxylamin am besten durch Vermischen von 12 Thln. Salpetersäure-Aethyläther (s. dieses Lehrb. Bd. II, Org. Chemie, 4. Aufl. S. 108), 40 Thln. granulirtem Zinn, 80 bis 100 CC. concentrirter Salzsäure und 250 bis 300 CC. Wasser. Die Reaction erfolgt ohne Anwendung von Wärme. Nach Beendigung derselben fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus, und verdunstet das Filtrat. Zuerst krystallisirt Salmiak, dann ein Gemisch von diesem und salzsaurem Hydroxylamin. Man behandelt dasselbe mit siedendem absolutem Alkohol, welcher das Hydroxylaminsalz auflöst, den grössten Theil des Salmiaks aber ungelöst lässt. Eine Spur von mitaufgelöstem Salmiak wird durch Platinchlorid ausgefällt, und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum, Ba. Strontium, Sr. Calcium, Ca. Magnesium, Mg.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze, goldgelb oder weiss, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil, können zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgeschlagen werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Schwerer wie Allgemeiner Charakter der Metalle der alkalischen Erden.

Wasser (specif. Gew. 1·57 bis 2·5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur (Magnesium erst bei 30°C.) unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit glänzendem Lichte zu Oxyden; auch mit Chlor und Schwefel vereinigen sie sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden und zwar weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Alkalien, andererseits aber den eigentlichen Erden (Oxyde der Metalle der nächsten Gruppe) anschliessen. Sie sind starke Salzbasen und vereinigen sich mit Wasser unmittelbar zu Hydroxyden oder Hydraten: den kaustischen alkalischen Erden. Diese haben einen ätzenden laugenhaften Geschmack, der aber weniger ausgesprochen ist, wie bei den kaustischen Alkalien und sind in Wasser, wenngleich schwieriger wie die Hydrate der Alkalien, löslich (Magnesiumhydroxyd beinahe unlöslich). Die Lösungen reagiren alkalisch. Die Hydrate der alkalischen Erden sind bei gewöhnlichen Hitzegraden feuerbeständig und verlieren in der Glühhitze ihr Wasser nicht. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Die Salze der alkalischen Erden sind nur zum Theil in Wasser löslich. Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich, es werden daher die löslichen Salze durch phosphorsaure und kohlensaure Alkalien gefällt.

Die neuere Theorie betrachtet die Metalle der alkalischen Erden als bivalent oder zweiwerthig, mit welcher Annahme insbesondere die Atomwärme derselben in Uebereinstimmung steht (vergl. S. 404). Demgemäss sind die Atomgewichte derselben doppelt so gross wie ihre Verbindungsgewichte angenommen.

Baryum.

Symbol Ba. Verbindungsgewicht = 68·5. Atomgewicht = Ba'' = 137.
Specifisches Gewicht: nicht bestimmt.

Eigenschaften.

Das Baryum ist noch wenig gekannt. Es wurde bisher nur in Gestalt eines gelben, metallglänzenden Pulvers erhalten, welches sich an der Luft rasch oxydirt, und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Bildet mit Platin eine gelbe spröde Legirung.

Vorkommen.

Vorkommen. Findet sich als solches in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Darstellung.

Darstellung. Wurde bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum von Bunsen und Matthiessen erhalten. Die Verbindungen des Baryums sind durch ein sehr bedeutendes specifisches Ge-

wicht ausgezeichnet, woher auch (von βαρύς, schwer) der Name Baryum und Baryt abgeleitet ist.

Verbindungen des Baryums.

Baryum und Sauerstoff.

Verbindungen des Baryums.

Es sind zwei Oxyde des Baryums bekannt:

		Baryum			Sauerstoff		
$BaO = Ba\Theta$ Baryumoxyd . . .		68·5	:	8	137	:	16
$BaO_2 = Ba\Theta_2$ Baryumsuperoxyd . .		68·5	:	16	137	:	32

Baryumoxyd.

Syn. Baryt.

BaO	$Ba''\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 76·5. Molekulargewicht = 153·0.

Baryumoxyd.

Grauweisse, zerreibliche, erdige Masse von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlicher Hitze unschmelzbar, viermal so schwer wie Wasser. Verbindet sich mit Wasser unmittelbar und unter heftiger Erhitzung zu Baryumhydroxyd. Wird in Chlorwasserstoffgas erhitzt glühend unter Bildung von Chlorbaryum.

Findet sich als solches in der Natur nicht, sondern wird durch Glühen des salpetersauren Baryumoxydes erhalten.

Baryumhydroxyd.

Baryumoxydhydrat.

Barythydrat, Aetzbaryt, kaustischer Baryt.

$BaHO_2$ oder BaO, HO	$Ba''H_2\Theta_2 = \left.\begin{matrix}Ba''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 85·5. Molekulargewicht = 171.

Barythydrat.

Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, verbindet sich damit unter sehr starker Erhitzung, und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver, dem Baryumhydroxyd. Dasselbe schmilzt in gelinder Glühhitze und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem sich kohlensaurer Baryt bildet. Verliert auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist es leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten

Lösung scheidet sich krystallisirter Aetzbaryt in Blättern oder grossen prismatischen Krystallen mit 10 Verb.-Gew. Krystallwasser: $BaHO_2 + 10\,aq.$ oder $BaH_2\Theta_2 + 10\,H_2\Theta$ ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, und verwandeln sich dadurch in das pulverförmige Baryumhydroxyd.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen **Barytwasser**. Sie reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von kohlensaurem Baryum, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht, welche sich mit dem Baryt zu unlöslichem kohlensauren Baryt vereinigt. Auf diese Weise wird durch blosses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich aller Baryt als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen.

Darstellung. **Darstellung.** Baryumhydroxyd erhält man durch Befeuchten des Baryumoxyds mit Wasser, gewöhnlich aber aus dem schwefelsauren Baryumoxyd, indem man dieses durch Glühen mit Kohle, die als Reductionsmittel wirkt, in Schwefelbaryum verwandelt:

$$Ba_2S_2O_8 + 8\,C = 2\,BaS + 4\,C_2O_2,$$

oder:

$$Ba\,S\,\Theta_4 + 4\,\mathrm{C} = BaS + 4\,\mathrm{C}\Theta$$

und die Lösung des letzteren in Wasser mit Kupferoxyd kocht, wobei sich Schwefelkupfer bildet, welches sich als unlöslich absetzt, während Baryumhydroxyd sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in Krystallen ausscheidet: ($BaS + CuO + HO = BaHO_2 + CuS$ oder $BaS + \mathrm{Cu}\Theta + H_2\Theta = BaH_2\Theta_2 + \mathrm{Cu}S$). Am einfachsten erhält man es durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Baryt, Kohle und Stärkekleister und Auskochen der Masse mit Wasser.

Baryumsuperoxyd.

BaO_2	$Ba''\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 84·5.	Molekulargewicht = 169.

Baryumsuperoxyd. Graue, erdige Masse, mit Wasser zu einem Hydrat zerfallend. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryumoxyd. Auch beim Kochen mit Wasser verliert es Sauerstoff und wird in Baryumhydroxyd verwandelt. Mit verdünnten Säuren liefert es Barytsalze und Wasserstoffsuperoxyd (vergl. S. 117):

$$BaO_2 + HCl = BaCl + HO_2,$$

oder:

$$Ba\Theta_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2\Theta_2.$$

Hierauf beruht die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes.

Behandelt man es mit Schwefelsäure in der Kälte, so entwickelt sich activer Sauerstoff.

Man erhält das Baryumsuperoxyd durch gelindes Glühen von reinem Baryumoxyd im Sauerstoffgase.

Verbindungen des Baryums mit Oxysäuren. Baryum- oder Barytsalze.

Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich, lösen sich aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf. Sie sind farblos, besitzen alle ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen meist zerlegt. Die löslichen sind giftig; einige davon ertheilen der Weingeistflamme eine gelbgrüne Färbung. Ihr Flammenspectrum ist sehr complicirt, charakteristisch sind eine orange ε und mehrere grüne Linien, von denen namentlich die Linien α und β in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie E besonders intensiv sind. Vergl. die Spectraltafel.

Barytsalze.

Die löslichen Barytsalze sind giftig.

Im Mineralreiche finden sich Barytsalze in einigen Mineralien und geringe Mengen davon in gewissen Mineralwässern. Spurenweise hat man Barytsalze auch in Pflanzenaschen aufgefunden.

Die wichtigeren Salze sind folgende:

Kohlensaures Baryum. Kohlensaurer Baryt. Baryumcarbonat: $Ba_2C_2O_6$ oder $2\,BaO, C_2O_4$ oder $Ba\,\Theta\,\Theta_3$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron dargestellt, weisses, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver. Verliert beim heftigen Glühen die Kohlensäure, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in kohlensäurehaltigem, als saurer kohlensaurer Baryt. Ist giftig. Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Witherit (Kernform: gerade Rhombensäule).

Kohlensaurer Baryt.

Findet sich im Mineralreiche als Witherit.

Schwefelsaures Baryum. Schwefelsaurer Baryt. Baryumsulfat: $Ba_2S_2O_8$ oder $2\,BaO, S_2O_6$ oder $Ba\,S\,\Theta_4$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren. Wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts werden auch die kleinsten Mengen von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit durch Barytsalze angezeigt, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet und als Niederschlag abscheidet. Man benutzt daher lösliche Barytsalze in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Schwefelsäure, und umgekehrt Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze zur Entdeckung des Baryts.

Schwefelsaurer Baryt.

Im Mineralreiche findet sich der schwefelsaure Baryt krystallisirt als Schwerspath in gewöhnlich sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Specifisches Gewicht 4·3 bis 4·5.

Findet sich im Mineralreiche als Schwerspath.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird er zu Schwefelbaryum reducirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht er in kohlensauren Baryt über:

$$Ba_2S_2O_8 + Na_2C_2O_6 = Ba_2C_2O_6 + Na_2S_2O_8,$$

oder: $$Ba\,S\,\Theta_4 + Na_2\Theta\,\Theta_3 = Ba\,\Theta\,\Theta_3 + Na_2S\,\Theta_4;$$

weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Der schwefelsaure Baryt wird gegenwärtig in grosser Menge als weisse Farbe unter dem Namen Pergamentweiss oder „blanc fixe“ in den Handel gebracht und in der Papier- und Cartonfabrikation u. a. m. verwendet.

Salpetersaurer Baryt.

Salpetersaures Baryum. Baryumnitrat. Salpetersaurer Baryt: $BaNO_6$ oder BaO, NO_5 oder $Ba\,2\,N\Theta_3$.

Will man seine Formel der Bivalenz des Metalls und den neuen Theorien gemäss schreiben, so kann dies nur unter der Annahme geschehen, dass ein At. des zweiwerthigen Metalls zwei At. Wasserstoff in zwei Molekülen Salpetersäure ersetzt und dieselben gewissermaassen verankert, was in der Formel:

$$Ba'' \begin{cases} N\Theta_3 \\ N\Theta_3 \end{cases}$$

und in dem Schema:

$$\frac{\begin{cases} N\Theta_3 \\ H \end{cases}}{\begin{cases} H \\ N\Theta_3 \end{cases}} + Ba'' = \begin{cases} N\Theta_3 \\ Ba'' \\ N\Theta_3 \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}$$

seinen Ausdruck findet.

Weisse, glänzende, octaëdrische Krystalle. In Wasser leicht löslich, ist er in Säuren und säurehaltigem Wasser viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird derselbe daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt. Durch Glühen verwandelt er sich in Baryumoxyd, indem die Salpetersäure ausgetrieben wird. Sehr giftig.

Wird erhalten durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salpetersäure:

$$(BaS + HNO_6 = BaNO_6 + HS),$$

oder:

$$BaS + 2\,HN\Theta_3 = Ba\,2N\Theta_3 + H_2S.$$

Phosphorsaurer Baryt.

Phosphorsaures Baryum. Phosphorsaurer Baryt. Baryumphosphat: Ba_2HPO_8 oder $2\,BaO, HO.PO_5$ oder $Ba''HP\Theta_4$. Dieses Salz erhält man durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron als weissen, schweren krystallinischen Niederschlag. In Wasser unlöslich, in Salz- und Salpetersäure aber löslich.

Chlorsaurer Baryt.

Chlorsaures Baryum. Baryumchlorat. Chlorsaurer Baryt: $BaClO_6$ oder BaO, ClO_5 oder $Ba\,2\,Cl\Theta_3$.

Dieses Salz bietet, bezüglich der Unterordnung unter die neuen Theorien, dieselbe Eigenthümlichkeit dar, wie der salpetersaure Baryt. Indem man annimmt, dass in demselben der Wasserstoff von 2 Molekülen Chlorsäure durch 1 At. Ba'' ersetzt ist, kann seine Formel geschrieben werden:

$$\begin{matrix} HCl\Theta_3 \\ HCl\Theta_3 \end{matrix}\Big\} \qquad Ba'' \begin{cases} \Theta l\Theta_3 \\ \Theta l\Theta_3 \end{cases}$$

2 Mol. Chlorsäure. Chlorsaures Baryum.

Wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, ertheilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. Entwickelt beim Erhitzen Sauerstoffgas. Wird am einfachsten durch Sättigung von wässeriger Chlorsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt erhalten.

Haloidsalze des Baryums.

Haloidsalze des Baryums.

Sie zeigen den allgemeinen Charakter der Haloidmetalle. Das Fluorbaryum ist in Wasser wenig löslich. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Baryums ist

Wasserfreies Chlorbaryum.

Chlorbaryum: $BaCl$ oder $BaCl_2$. In wasserfreiem Zustande, wie man diese Verbindung durch Glühen von Baryumoxyd in Chlorgas, oder von Baryumoxyd in Chlorwasserstoffgas, oder endlich durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorbaryum erhält, stellt sie eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,aq.$ oder $BaCl_2 + 2\,H_2\Theta$, in wasserhellen, luftbeständigen rhombischen Tafeln. Ist in Salzsäure unlöslich, besitzt einen bitterscharfen, ekel- und brechenerregenden Geschmack und ist sehr giftig.

Wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,aq.$

Das krystallisirte Chlorbaryum erhält man am einfachsten durch Sättigung einer Auflösung von Schwefelbaryum mit Salzsäure:

$$(BaS + HCl = BaCl + HS),$$

oder:

$$BaS + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2S,$$

und Abdampfen zur Krystallisation.

Kieselfluorbaryum.

Kieselfluorbaryum: BaF, SiF_2 oder BaF_2, SiF_4. Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich und beim Glühen in Fluorkieselgas und Fluorbaryum zerfallend. Entsteht beim Vermischen eines gelösten Barytsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Auf diesem Verhalten der letzteren Säure gegen Barytsalze beruht die Unterscheidung des Baryts von Strontian.

Verbindungen des Baryums mit Schwefel.

Einfach-Schwefelbaryum.

Einfach-Schwefelbaryum: BaS oder BaS, erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mit Kohle. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aetzbaryts, des salpetersauren Baryts und des Chlorbaryums. Grauweisse, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid oder Baryumsulfhydrat: $BaHS_2$ oder BaS, HS, nach den neuen Theorien BaH_2S_2 zerfällt:

$$(2\,BaS + 2\,HO = BaHO_2 + BaHS_2),$$

oder:

$$2\,BaS + 2\,H_2\Theta = BaH_2\Theta_2 + BaH_2S_2.$$

Die Polysulfurete des Baryums, d. h. die höheren Schwefelungsstufen erhält man durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbaryum.

Strontium.

Symb. Sr. Verbindungsgewicht = 43·75. Atomgewicht Sr'' = 87·5.
Specif. Gewicht 2·542.

Eigenschaften. Das Strontium ist ein schön goldgelbes Metall von vollkommenem Metallglanze, härter wie Blei, ductil, von hackig-körnigem Bruche. Schmilzt in der Rothgluth, entzündet sich an der Luft erhitzt, wobei es anfänglich kupferroth wird, und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiumoxyd. Hält sich an trockener Luft lange unverändert, zersetzt aber das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Wasserstoffgasentwickelung und verbrennt in Chlorgas, Jod-, Brom- und Schwefeldampf. In verdünnten Säuren oxydirt es sich, wird aber von rauchender Salpetersäure beinahe nicht angegriffen.

Vorkommen. Vorkommen. Findet sich als solches, d. h. gediegen, in der Natur nicht.

Darstellung. Darstellung. Wurde bisher noch auf keinem anderen Wege als durch elektrolytische Zerlegung des Chlorstrontiums dargestellt.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Strontiummetall im reinen Zustande wurde zuerst von Bunsen und Matthiessen 1855 dargestellt, nachdem bereits 1807 H. Davy Baryum und Strontium aus ihren Oxyden durch Elektrolyse, aber nicht rein, abgeschieden hatte. Die Eigenschaften des reinen Metalls wurden daher erst durch Bunsen und Matthiessen festgestellt. Das Oxyd des Strontiums wurde als ein eigenthümliches 1793 von Klaproth und Hope erkannt.

Verbindungen des Strontiums.

Verbindungen des Strontiums. Das Strontium verhält sich zum Baryum, wie das Natrium zum Kalium. Die Verbindungen des Strontiums zeigen nämlich die grösste Uebereinstimmung mit denen des Baryums, nicht allein mit Bezug auf ihre Zusammensetzung, sondern auch in ihren Eigenschaften.

Strontiumoxyd. Strontiumoxyd, SrO oder $Sr''\Theta$, gewöhnlich Strontian geheissen (von Strontian, einem Dorfe in Schottland, dem Hauptfundorte des Strontians, so benannt), besitzt beinahe dieselben Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das Baryumoxyd. Es findet sich als solches ebenso wenig wie das Baryumoxyd in der Natur, wohl aber, wie auch letzteres, in Verbindung mit Säuren.

Strontiumsuperoxyd. Strontiumsuperoxyd, SrO_2 oder $Sr''\Theta_2$, verhält sich ebenfalls vollkommen analog dem Baryumsuperoxyd.

Verbindungen des Strontiums mit Oxysäuren. Strontium- oder Strontiansalze.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Barytsalze. Wie letztere werden sie aus ihren Auflösungen durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze gefällt. Von den Barytsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden, und dass sie die Flamme des Weingeistes und brennender Körper schön purpurroth färben. Auch werden sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kalium nicht gefällt, während neutrale Auflösungen der Barytsalze dadurch gefällt werden. Das Flammenspectrum der Strontiansalze enthält mehrere charakteristische Linien, namentlich eine orangegelbe (α) bei 46 der Scala, mehrere rothe, von welchen eine (γ) bei 32 der Scala, mit der Fraunhofer'schen Linie *C* des Sonnenspectrums zusammenfällt und eine blaue (δ) bei 167 der Scala. (Vergl. die Spectraltafel.) Strontiansalze sind bisher nur im Mineralreiche als Bestandtheil einiger Mineralien und Mineralwässer aufgefunden. Strontiansalze.

Kohlensaures Strontium. Kohlensaurer Strontian. Strontiumcarbonat: $Sr_2C_2O_6$ oder $2SrO, C_2O_4$ oder $Sr\Theta\Theta_3$. Findet sich in geraden rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit, ein vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) vorkommendes Mineral. Kohlensaurer Strontian. Findet sich im Mineralreiche als Strontianit.

Künstlich dargestellt ein dem kohlensauren Baryt vollkommen ähnlich weisses Pulver.

Schwefelsaures Strontium. Schwefelsaurer Strontian. Strontiumsulfat: $Sr_2S_2O_8$ oder $2SrO, S_2O_6$ oder $SrS\Theta_4$. Bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch anderwärts vorkommt. Künstlich dargestellt ein weisses, dem schwefelsauren Baryt sehr ähnliches Pulver, welches wie letzteres durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Doch löst Wasser etwas mehr schwefelsauren Strontians auf. Schwefelsaurer Strontian. Findet sich im Mineralreiche als Cölestin.

Salpetersaures Strontium. Salpetersaurer Strontian. Strontiumnitrat: $SrNO_6$ oder SrO, NO_5, oder $Sr'' \begin{cases} N\Theta_3 \\ N\Theta_3 \end{cases}$. Grosse farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Octaëder; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisirt er in anderer Form mit 5 Verb.-Gew. Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird er aus seiner wässerigen Lösung gefällt. Salpetersaurer Strontian.

Chlor-strontium.

Chlorstrontium: $SrCl$ oder $SrCl_2$. Das wasserfreie ist dem wasserfreien Chlorbaryum ähnlich. Das krystallisirte bildet sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Prismen. Es enthält 6 Verb.-Gew. Krystallwasser. Es dient zur elektrolytischen Darstellung des Strontiums.

Rothes Feuer.

Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurroth zu färben, werden die Strontiansalze, namentlich aber der salpetersaure Strontian, in der Pyrotechnik angewandt. Das sogenannte rothe bengalische Feuer ist ein Gemenge von 56 Thln. salpetersaurem Strontian, 24 Thln. Schwefelblumen und 20 Thln. chlorsaurem Kali.

Calcium.

Symb. Ca. Verbindungsgewicht = 20. Atomgewicht Ca'' = 40.
Specif. Gewicht 1·577.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Calciums stimmen mit denen des Strontiums sehr überein. Es besitzt eine heller gelbe Farbe wie Strontium, etwa wie Glockenmetall, vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspaths und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr ductil, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung, schmilzt in der Rothgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch in Chlor-, Brom- und Jodgas verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen.

Vorkommen.

Vorkommen. Calciummetall findet sich als solches in der Natur nicht.

Darstellung.

Darstellung. Calcium wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefässen, so wie durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium. Man erhält so eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Die Reduction des Calciums auf elektrolytischem Wege durch Bunsen datirt vom Jahre 1855.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff. Diese sind:

		Calcium		Sauerstoff.			
CaO = CaO	Calciumoxyd . . .	20	:	8 oder	40	:	16
CaO_2 = CaO_2	Calciumsuperoxyd .	20	:	16 „	40	:	32.

Calciumoxyd.

Syn. Kalk oder Kalkerde.

Ca O	$Ca''\,O$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 28.	Molekulargewicht = 56.

Weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaction. Zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Da das Calciumoxyd durch Glühen des kohlensauren Kalks gewonnen wird, führt es, so wie es in den Gewerben verwendet und in den Kalköfen gewonnen wird, den Namen **gebrannter Kalk**. Calciumoxyd. Gebrannter Kalk.

Man erhält es rein durch Glühen von reinem kohlensauren Calcium (Marmor oder Kalkspath), wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Kalk zurückbleibt.

Im Grossen, so wie der Kalk, keineswegs ganz rein, in den Gewerben angewendet wird, stellt man ihn durch Glühen von Kalksteinen (mehr oder weniger reinem kohlensauren Kalk) in den Kalköfen dar, eine Operation, die unter dem Namen **Kalkbrennen** bekannt ist.

Calciumhydroxyd. Calciumoxydhydrat.

Syn. Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

$Ca\,H\,O_2$ oder $Ca\,O, H\,O$	$Ca''H_2O_2 = \left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 37.	Molekulargewicht = 74.

Gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Kalkhydrat.

Zartes, weisses Pulver, schmeckt kaustisch und reagirt alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenngleich schwierig, löslich. Die wässerige Auflösung, die den Namen **Kalkwasser** oder *Aqua calcis* führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlöslicher kohlensaurer Kalk niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydrats erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte **Kalkmilch**. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Kalkhydrat ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser oder **Kalkwasser**. Dies ist in der That die Methode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des **Mörtels** und wird daher im Grossen dargestellt. Diese Kalkwasser. Kalkmilch.

Darstellung wird das Löschen des Kalks, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt.

Kalklöschen. Dient zur Bereitung des Wasserstoffgases im Grossen.

Durch Glühen von Kalkhydrat mit Kohle wird Calciumoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff gebildet: $2\,CaHO_2 + C = 2\,CaO + CO_2 + 2\,H$ oder $2\,(ƟaH_2Ɵ_2) + Ɵ = 2\,ƟaƟ + ƟƟ_2 + 4\,H$. Durch Wasserdampf kann der gebildete Aetzkalk wieder in Kalkhydrat zurückverwandelt werden. Dieses Verhalten benutzt man zur Darstellung des Wasserstoffgases im grossen Maassstabe.

Todtgebrannter Kalk.

Der Kalkstein, wie er in der Natur vorkommt, ist keineswegs ganz reiner kohlensaurer Kalk, sondern enthält verschiedene Verunreinigungen, von denen seine Anwendbarkeit sehr abhängig ist. Ein an kieselsaurer Thonerde reicher Kalkstein löscht sich, besonders wenn er zu heftig gebrannt wurde, schlecht oder gar nicht und wird todtgebrannter Kalk genannt. Im Allgemeinen nennt man Kalksteine, die viel Kieselsäure und Thonerde enthalten, mageren Kalk. Solcher Kalk findet vorzugsweise zum Wassermörtel oder Cäment (bei Wasserbauten) Anwendung.

Calciumsuperoxyd.

Calciumsuperoxyd: CaO_2 oder $ƟaƟ_2$, kann in Gestalt krystallinischer Blättchen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalkwasser erhalten werden. Besitzt sehr geringe Beständigkeit.

Verbindungen des Calciums mit Oxysäuren. Calcium- oder Kalksalze.

Allgemeiner Charakter derselben.

Dieselben sind meist farblos, besitzen ein geringeres specifisches Gewicht als die Baryt- und Strontiansalze, und verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse diesen ähnlich. Durch oxalsaure, durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, sowie aus concentrirten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure werden sie niedergeschlagen. Die in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Kalksalze lösen sich meist in Salz- und Salpetersäure. Der Flamme des Weingeistes ertheilen sie eine rothgelbe Färbung. Das Flammenspectrum der Kalksalze zeigt eine intensiv grüne (β) bei 62 der Scala, eine intensiv orange (α) bei 40 bis 43 der Scala und eine sehr schwache indigoblaue Linie, die jenseits der Fraunhofer'schen Linie *G* des Sonnenspectrums liegt. (Vergl. die Spectraltafel.)

Kalksalze sind in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Mineralreiche sind es namentlich der kohlensaure und schwefelsaure Kalk, die ganze Gebirge bilden. Kalksalze sind ferner ein Bestandtheil der Asche von pflanzlichen und thierischen Substanzen, und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, in reichlicher Menge in den Knochen und anderen Substanzen mehr.

Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaurer Kalk.

Kohlensaures Calcium. Kohlensaurer Kalk. Calciumcarbonat: $Ca_2C_2O_6$ oder $2\,CaO, C_2O_4$ oder $ƟaƟƟ_3$. Der kohlensaure Kalk gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche und

zwar findet er sich in der Natur in mehr oder weniger reinem Zustande in sehr zahlreichen Modificationen, deren äussere Charaktere aber so verschieden sind, dass Allgemeines über letztere anzugeben nicht möglich ist. Chemisch charakterisirt er sich durch Unlöslichkeit in Wasser, aber Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, indem er sich in solchem als doppelt-kohlensaurer Kalk auflöst, ferner dadurch, dass er beim Glühen seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd übergeht, eine Eigenschaft, auf der das Brennen des Kalkes beruht. Von stärkeren Säuren wird er unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, indem sich ein Kalksalz der angewandten Säure bildet.

Vorkommen. Im Mineralreiche findet sich der kohlensaure Kalk in vollkommen reinem Zustande als Kalkspath und Arragonit in wohlausgebildeten Krystallen. Vorkommen.

Der Kalkspath krystallisirt in Formen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, und deren Kernform ein stumpfes Rhomboëder ist. Die von dieser Kernform abgeleiteten, beim Kalkspath vorkommenden Krystallgestalten sind äusserst zahlreich und gehen in die Hunderte. In Island bei Rödefiord findet sich eine Varietät des Kalkspathes: der isländische Doppelspath, der ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboëdrische Krystalle bildet, und zu optischen Zwecken Anwendung findet. Kalkspath.

Eine zweite krystallisirte Modification des kohlensauren Kalks ist der Arragonit.

Der Arragonit krystallisirt in Formen, welche dem rhombischen Systeme angehören und deren Kernform eine gerade Rhombensäule ist. Es ist der kohlensaure Kalk demnach dimorph und es wurden die Verhältnisse der Dimorphie beim kohlensauren Kalk zuerst näher studirt. Arragonit.

Ausserdem findet sich der kohlensaure Kalk im Mineralreiche als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in Tropfsteinhöhlen die sogenannten Stalactiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modificationen haben entweder krystallinische Textur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreich findet er sich stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Kalksalze durch den Process der Einäscherung entstanden.

Im Thierreich ist er der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skeletts der wirbellosen Thiere; kohlensaurer Kalk findet sich ferner bei niederen Wirbelthieren in mikroskopischen Krystallen an verschiedenen Orten abgelagert, ist ein Bestandtheil vieler thierischer Concretionen, des Speichels der Pferde und des Urins pflanzenfressender Thiere, auch in den Knochen der Wirbelthiere und der Menschen ist eine nicht unerhebliche Menge desselben enthalten.

Doppelt-kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Quellwassers und vieler Mineralwässer.

Doppelt-kohlensaurer oder **saurer kohlensaurer Kalk** ist ein Bestandtheil des Brunnenwassers und vieler Mineralquellen und als solcher darin aufgelöst. Beim Stehen an der Luft, oder beim Erhitzen des Wassers schlägt er sich als einfach-kohlensaurer Kalk daraus nieder.

Darstellung. Künstlich wird der kohlensaure Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt.

Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsaures Calcium. Schwefelsaurer Kalk. Calciumsulfat. **Gyps:** $Ca_2S_2O_8$ oder $2\,CaO, S_2O_6$ oder $CaSO_4$. Auch der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in mehreren Varietäten von verschiedenen physikalischen Charakteren. Mit 4 Verb.-Gew. oder 2 Mol. Krystallwasser, sohin nach der Formel $Ca_2S_2O_8 + 4$ aq. oder $CaSO_4 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt, bildet er Krystalle des klinorhombischen Systems, deren Kernform eine Klinorectangulärsäule ist. Die Krystalle sind zuweilen sehr vollkommen ausgebildet und durchsichtig, zeigen doppelte Strahlenbrechung, besitzen eine sehr geringe Härte und sind etwas biegsam.

Findet sich im Mineralreiche wasserfrei als Anhydrit.

Wasserfrei, ohne Krystallwasser, findet er sich im Mineralreiche als sogenannter Anhydrit in Krystallen des rhombischen Systems. Der schwefelsaure Kalk ist daher ebenfalls dimorph.

Der schwefelsaure Kalk ist im Wasser nur schwierig löslich. 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr wie 2 Thle. davon auf. Von den gewöhnlichen Verhältnissen macht er die Ausnahme, dass er in warmem Wasser noch weniger löslich ist, als in kaltem.

Brennen des Gypses.

Wird der Krystallwasser enthaltende schwefelsaure Kalk erhitzt, so verliert er noch unter 200°C. sein Krystallwasser und verwandelt sich in wasserfreien schwefelsauren Kalk. Wird dieser mit Wasser benetzt, so nimmt er unter bedeutender Erhitzung sein Krystallwasser wieder auf und erhärtet dabei. Hierauf beruht die Anwendung des Gypses, d. h. des wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, nachdem er gebrannt ist, d. h. entwässert ist, zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Zu stark gebrannter Gyps nimmt sein Wasser nicht wieder auf, und ist daher zu letzteren Anwendungen untauglich.

In starker Glühhitze schmilzt er zu einer weissen krystallinischen Masse.

Vorkommen.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich im Mineralreiche, wie bereits oben bemerkt, als wasserhaltiges Salz: Gyps im engeren Sinne und als Anhydrit, d. h. wasserfrei. Im dichteren, unreineren Zustande bildet der Gyps als Gypsstein mächtige Gebirgslager, im körnigen krystallinischen Zustande führt er den Namen Alabaster, in wohlausgebildeten Krystallen heisst er Gypsspath, Fraueneis, Marienglas, auch wohl Selenit. Andere Arten des im Mineralreiche vorkommenden Gypses sind der Fasergyps, Schaumgyps und die Gypserde. Ausser den genannten Mineralien findet er sich in dem Wasser vieler Quellen

und ist ein Bestandtheil mancher Pflanzenaschen; geringe Mengen davon sind auch in der Asche thierischer Gewebe und Flüssigkeiten gefunden.

Darstellung. Darstellung. Man erhält künstlich schwefelsauren Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit Schwefelsäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaurer Kalk.

Salpetersaures Calcium. Salpetersaurer Kalk. Calciumnitrat: $CaNO_6$, oder CaO, NO_5 oder $\Theta a'' \begin{cases} N\Theta_3 \\ N\Theta_3 \end{cases}$. Im wasserfreien Zustande eine weisse Masse von scharf bitterem Geschmack, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässerigen Lösung schiesst das Salz mit 4 Verb.-Gew. resp. 4 Mol. Krystallwasser in säulenförmigen Krystallen an. An der Luft zerfliesst es.

Der salpetersaure Kalk findet sich in der Lauge von der Salpeterfabrikation; als sogenannter Mauersalpeter, an feuchten Mauern von Ställen und dergl. ausgewittert und häufig in Brunnenwässern. Kann durch Sättigen von kohlensaurem Kalk mit Salpetersäure und Abdampfen gewonnen werden.

Unterchlorigsaurer Kalk.

Unterchlorigsaures Calcium. Unterchlorigsaurer Kalk. Calciumhypochlorit: $CaClO_2$ oder CaO, ClO oder $\Theta a'' \begin{cases} Cl\Theta \\ Cl\Theta \end{cases}$, ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Chlorkalks oder Bleichkalks, eines Gemenges von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, welches als ein weisses, meist feuchtes Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure in den Handel kommt. Der Chlorkalk entwickelt mit Säuren Chlor und wirkt energisch bleichend; Wasser nimmt daraus unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium auf, während Kalkhydrat zurückbleibt. Beim Erhitzen verwandelt sich der Chlorkalk in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, und verliert dadurch die Bleichkraft. Auch durch Liegen an der Luft zersetzt er sich allmählich und verliert dadurch die Eigenschaft zu bleichen; diese Selbstzersetzung ist zuweilen von Explosion begleitet. Er wird im grossen Maassstabe fabrikmässig durch Sättigung von gelöschtem Kalk mit Chlorgas, oder auch wohl als Flüssigkeit, durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas, dargestellt. Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

Ist der Hauptbestandtheil des Chlor- oder Bleichkalks und wird fabrikmässig dargestellt.

$$2\,CaHO_2 + 2\,Cl = CaClO_2 + CaCl + 2\,HO,$$

oder: $$2(\Theta aH_2\Theta_2) + 4\,Cl = \Theta aCl_2\Theta_2 + \Theta aCl_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Da aber die Sättigung mit Chlorgas gewöhnlich nicht vollständig geschieht, so enthält, wie bereits oben bemerkt, der Bleichkalk gewöhnlich auch noch Kalkhydrat oder sogenanntes basisches Chlorcalcium. Die Zusammensetzung des Chlorkalks lässt denselben als ein Gemenge erscheinen von $CaClO_2$ oder $\Theta aCl_2\Theta_2$ mit basischem Chlorcalcium von der Formel $CaCl, 2\,CaO + 4\,aq.$ oder $\Theta aCl_2, 2\,\Theta a\Theta + 4\,H_2\Theta$. Mit Säuren ent-

wickelt er Chlor, mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd in wässeriger Lösung erwärmt, Sauerstoffgas. Er dient zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, Papier u. dergl. m., sowie zur Luftverbesserung in Spitälern, und zur Desinfection, indem er, mit Essig befeuchtet, Chlor entwickelt, welches, wie man weiss, faule Gerüche, Miasmen und Ansteckungsstoffe zerstört; sowie endlich zur Darstellung von Sauerstoffgas.

Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsaurer Kalk. Die verschiedenen Arten der Phosphorsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Kalk.

Die Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Kalk sind folgende:

1. CaH_2PO_8 oder $CaO, 2HO.PO_5$ oder $\text{Ca}H_4 2P\Theta_4$, sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk;

2. Ca_2HPO_8 oder $2CaO, HO.PO_5 + 4$ aq. oder $\text{Ca}_2H_2 2P\Theta_4 + 4H_2\Theta$, sogenannter neutraler phosphorsaurer Kalk;

3. Ca_3PO_8 oder $3CaO.PO_5$ oder $\text{Ca}_3 2P\Theta_4$, sogenannter basischphosphorsaurer Kalk.

Von diesen Verbindungen verdienen die erste und die dritte für unsere Zwecke eine nähere Erwähnung.

Saurer phosphorsaurer Kalk. **Saures phosphorsaures Calcium.** Saurer phosphorsaurer Kalk. Saures Calciumphosphat. Dihydro-Calciumphosphat: CaH_2PO_8, oder $CaO, 2HO.PO_5$ oder $\text{Ca}H_4 2P\Theta_4$. Krystallinische Blättchen und Schüppchen, in Wasser leicht löslich, von saurem Geschmack und saurer Reaction, welche an der Luft zerfliessen. Beim Glühen geht dieses Salz in eine glasige Masse über, indem es sämmtliches Wasser verliert und sich in metaphosphorsaures Calcium: $CaPO_6$ oder $\text{Ca}P_2\Theta_6$ verwandelt.

dient zur Phosphordarstellung. Saurer phosphorsaurer Kalk bildet sich, wenn neutraler oder basischphosphorsaurer Kalk in Phosphorsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, oder durch Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich dieses Salz aus. Im unreinen Zustande wird es zur Phosphorbereitung (s. d.) angewendet, indem es, mit Kohle innig gemengt und geglüht, Kohlenoxyd und Phosphor giebt, während basischphosphorsaurer Kalk im Rückstande bleibt.

Aufgeschlossenes Knochenmehl. Ein Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Gyps, verunreinigt durch organische Substanz, kommt unter dem Namen aufgeschlossenes Knochenmehl oder Calciumsuperphosphat als Düngmittel in den Handel.

Basischphosphorsaurer Kalk: $3CaO, PO_5$. **Basisch-phosphorsaures Calcium.** Basisch phosphorsaurer Kalk. Basisches Calciumphosphat. Tricalciumphosphat: Ca_3PO_8 oder $3CaO, P_5O$ oder $\text{Ca}_3 2P\Theta_4$. Künstlich durch Fällung einer mit

Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron dargestellt, bildet diese Verbindung einen durchscheinenden, gallertigen Niederschlag, der sich durch Trocknen in ein weisses, erdiges Pulver verwandelt. Beim Glühen für sich wird dieses Salz nicht zersetzt; in reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie in Wasser, welches Chlornatrium, Ammoniaksalze oder gewisse organische Substanzen enthält. In Salpetersäure und Salzsäure ist es löslich, es geht aber dabei in sauren phosphorsauren Kalk über, ebenso durch Behandlung mit Schwefelsäure.

Der basisch-phosphorsaure Kalk kann durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem: Ca_2PO_7 oder $Ca_2P_2O_7$ mit Wasser auf 280°C., in rectangulären Tafeln krystallisirt erhalten werden.

Basisch-phosphorsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Apatit. Dieses Mineral besteht aus basisch-phosphorsaurem Kalk mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium und bildet Krystalle des hexagonalen Systems, deren Kernform eine regelmässige sechsseitige Säule ist. Amorph oder wenigstens von dichter Textur findet er sich im Mineralreiche als Phosphorith und Osteolith, so bei Limburg und bei Amberg; der bei Amberg vorkommende enthält bemerkbare Mengen von Jod. Er findet sich ferner im Thierreiche in reichlicher Menge in den Knochen. Die weissgebrannten Knochen, d. h. die durch Verbrennen der Knochen erhaltene Asche besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Diese Asche führt den Namen Knochenerde. Sie dient zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure, zur Erzeugung des sogenannten Milchglases und als Düngmittel. Auch in anderen thierischen Geweben und Flüssigkeiten kommt basich-phosphorsaurer Kalk vor.

Findet sich im Mineralreiche als Apatit und Phosphorit und in den Knochen.

Arsensaurer Kalk kommt im Mineralreiche als Pharmakolith, kieselsaurer Kalk als ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien vor. Eine derartige Verbindung bildet den sogenannten Tafelspath oder Wollastonit, ein krystallisirtes Mineral.

Arsensaurer Kalk. Kieselsaurer Kalk.

Borsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche als Borocalcit; Datolith und Botryolith enthalten neben borsaurem Kalk auch kieselsauren Kalk, der Boronatrocalcit neben borsaurem Kalk borsaures Natron.

Borsaurer Kalk.

Haloidsalze des Calciums.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Chlorcalcium: $CaCl$ oder $CaCl_2$. Im wasserfreien Zustande eine weisse, poröse Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der

Chlorcalcium

Luft etwas Chlor verliert, so dass dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfliesst.

dient zum Trocknen von Gasen und Entwässern von Flüssigkeiten.

Wegen dieser energischen Wasser entziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet. Zu ersterem Behufe füllt man Glasröhren mit Stücken von Chlorcalcium und lässt die zu trocknenden Gase durch diese Röhren streichen. Zu letzterem Zwecke schüttelt man die zu entwässernden Flüssigkeiten so lange mit Stücken von Chlorcalcium, als letztere noch feucht werden, oder man destillirt die Flüssigkeiten über Chlorcalcium, d. h. man destillirt sie aus Retorten oder Kolben, in welchen sich Chlorcalcium befindet.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet *beträchtliche Erhitzung* statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt es mit Krystallwasser: $CaCl + 6 aq.$ oder $CaCl_2 + 6 H_2O$, in regulären, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter *starker Kälteerzeugung* in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von — 48° C. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Das Chlorcalcium erhält man in ähnlicher Weise wie das Chlorbaryum; auch durch Auflösen von kohlensaurem Calcium in Salzsäure; im unreinen Zustande als Rückstand bei der Ammoniakbereitung (s. d.).

Fluorcalcium

Fluorcalcium: CaF oder CaF_2. Künstlich dargestellt ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt erst in den höchsten Hitzegraden. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Flusssäure zersetzt. Hierauf beruht die Darstellung der Flusssäure (s. d.).

ist das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral.

Findet sich in der Natur sehr rein als das unter dem Namen *Flussspath* bekannte Mineral. Dieser bildet entweder wohlausgebildete Krystalle des regulären Systems: Würfel, Octaëder und davon abgeleitete Formen, oder derbe, dichte, körnige Massen, theils farblos, durchsichtig und von lebhaftem Glasglanz, theils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Farben. Der Flussspath leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln, er bietet sonach ein Beispiel der Phosphorescenz dar. Gewisse Varietäten desselben, namentlich die grüne von *Aston-Moor*, zeigen ferner die Erscheinung der *Fluorescenz*, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, Licht zu reflectiren oder durchzulassen, dessen Farbe von der des auffallenden verschieden ist. Der obenerwähnte grüne Flussspath sieht, in gewissen Richtungen betrachtet, blau aus. Ein bei *Wölsendorf* in der Oberpfalz vorkommender verbreitet beim Zerschlagen einen ozonähnlichen Geruch.

Ausser im Mineralreiche findet sich Fluorcalcium im Thierreiche als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes. Auch in gewissen

Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Künstlich erhält man das Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flusssäure. Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Zusatz zu sogenannten Flussmitteln, um gewisse Substanzen leichter in feurigen Fluss zu bringen, d. h. zu schmelzen, in Anwendung gezogen.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Calcium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ähnliche wie die der Schwefelverbindungen des Kaliums.

Einfach-Schwefelcalcium: CaS oder $\mathit{Ca}S$, erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblich-weisse, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumhydrosulfid: $CaHS_2$ oder $\mathit{Ca}_2H_2S_2$, und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst: **Einfach-Schwefelcalcium.**

$$2\,CaS + 2\,HO = CaHS_2 + CaHO_2,$$

oder:

$$2(\mathit{Ca}S) + 2\,H_2\mathit{O} = \mathit{Ca}H_2S_2 + \mathit{Ca}H_2\mathit{O}_2.$$

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, einer salbenartigen Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird. **Rhusma.**

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt war.

Fünffach-Schwefelcalcium: CaS_5 oder $\mathit{Ca}S_5$, wird neben unterschwefelsaurem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch und des Wasserstoffpersulfids. **Fünffach-Schwefelcalcium.**

Calcium und Phosphor.

Die Verbindung, welche durch Glühen von reinem kaustischen Kalk in Phosphordampf erhalten wird, hat die Formel Ca_2P oder $\mathit{Ca}P$, und

ist eine rothe bis schwarze amorphe Masse, die zur Bereitung des Phosphorwasserstoffgases dient. Wird sie nämlich in Wasser geworfen, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Dabei bildet sich zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff: $Ca_2P + 4HO = 2(CaHO_2) + H_2P$ oder $\text{Ca}P + 2H_2\Theta = \text{Ca}H_2\Theta_2 + H_2P$, der aber alsbald in Phosphorwasserstoffgas: H_3P, und festen Phosphorwasserstoff: HP_2, zerfällt:

$$5(H_2P) = 3H_3P + HP_2.$$

Man erhält dieses Phosphorcalcium, indem man um erbsengrosse Phosphorstückchen aus Kalkhydrat, das man mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht hat, Kugeln formt und dieselben in einen hessischen Tiegel füllt. Man bringt nun den bedeckten Tiegel durch Kohlen rasch zum Rothglühen, wirft alsdann noch einige Stückchen Phosphor in den Tiegel, deckt rasch wieder zu und lässt langsam erkalten. So dargestellt, entwickelt das Präparat mit Wasser reichlich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und lässt sich ziemlich lange aufbewahren, ohne zu Pulver zu zerfallen.

Magnesium.

Symb. Mg. Verbindungsgew. = 12. Atomgew. = $Mg'' = 24$. Specif. Gew. 1·743.

Eigenschaften.

Silberweisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, ductil und hämmerbar. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinns nahe liegenden Temperatur, und lässt sich in sehr hohen Hitzegraden ähnlich dem Zink destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weissen Lichte, welches so blendend ist, dass es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524 mal grösser, wie jene des Magnesiumlichtes, aber an chemisch-wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Ein brennender Magnesiumdraht von 0·297 Millimeter Dicke giebt so viel Licht wie 74 Stearinkerzen, von denen fünf aufs Pfund gehen. Mit Chlor vereinigt es sich unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von 30° C. zersetzt es unter Wasserstoffentwickelung, aber nicht sehr energisch. Bei 100° C. aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich unter Wasserstoffentwickelung in Chlormagnesium verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Magnesiummetall findet sich als solches in der Natur nicht.

Darstellung. Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalium oder Natrium; besser und in grösserer Menge aber nach folgendem Verfahren: ein Gemenge von 6 Thln. Chlormagnesium, 1 Thl. geschmolzenem Chlornatrium-Chlorkalium, und 1 Thl. gepulvertem Flussspath mischt man mit 1 Thl. Natrium in Stücken, trägt das Gemenge in einen glühenden irdenen Tiegel ein, erhitzt zuletzt stärker und rührt die Masse um. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wäscht das zusammengeschmolzene reducirte Magnesium mit Wasser, oder verdünnter Salmiaklösung rasch ab. Man gewinnt es endlich auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium. und Darstellung.

Geschichtliches. Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852). Geschichtliches.

Verbindungen des Magnesiums.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, das Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd.

Syn. Magnesia, Bittererde, Talkerde.

MgO	Mg''Θ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 20.	Molekulargewicht = 40.

Sehr feines, weisses, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzegraden schmilzt, von 3·65 specif. Gewicht, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser (ein Theil Magnesia braucht 50000 Thle. Wasser zur Auflösung). Reagirt, auf nasses geröthetes Lackmuspapier gelegt, schwach alkalisch und vereinigt sich mit Säuren zu den Bittererde- oder Magnesiasalzen. Aus der Luft zieht die Magnesia Kohlensäure an, indem sie sich damit zu kohlensaurer Magnesia verbindet. Bittererde.

Die *Magnesia usta* der Pharmacopöen ist durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhaltenes, gewöhnlich nicht ganz reines Magnesiumoxyd. Magnesia usta.

Magnesiumoxyd findet sich als solches rein in der Natur nicht. Mit etwas Eisenoxydul kommt es in der Natur in Octaëdern krystallisirt vor und zwar als das unter dem Namen Periklas bekannte Mineral. Dasselbe kann auch künstlich erhalten werden, und zwar durch Glühen von Magnesia und Eisenoxyd im Strome des Chlorwasserstoffgases. Man Vorkommen.

erhält reines Magnesiumoxyd durch anhaltendes Glühen der kohlensauren Magnesia.

Findet in der Medicin als Arzneimittel und als Gegengift bei Arsenikvergiftungen Anwendung, indem es sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen und daher keine weiteren giftigen Wirkungen äussernden Verbindung vereinigt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat.

Magnesiahydrat, Bittererdehydrat.

Verbindungsgewichtsformel	Atomistische Molekularformel
$MgHO_2$ oder MgO,HO	$Mg^{II}H_2\Theta_2 = \left.\begin{matrix}Mg^{II}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Verbindungsgewicht = 29. Molekulargewicht = 58.

Magnesiahydrat

Magnesiumoxyd erhitzt sich mit Wasser nicht, verbindet sich aber damit allmählich zu Hydroxyd, welches entweder ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, oder eine halbdurchsichtige spröde Masse darstellt. Ist in Wasser so gut wie unlöslich und verliert Wasser bei gelindem Erhitzen.

findet sich im Mineralreiche als Brucit.

Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Brucit oder rhomboëdrischer Kupferglimmer in Krystallen des hexagonalen Systems. Wird künstlich erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes durch Kali oder Baryt, oder durch directe Einwirkung von Wasser auf Magnesia.

Magnesia alba.

Die sogenannte *Magnesia alba* der Pharmacopöen enthält Magnesiumhydroxyd und kohlensaures Magnesium. Man erhält sie durch Fällung von schwefelsaurem Magnesium mit kohlensaurem Kalium oder Natrium, und Trocknen des voluminösen Niederschlags. Die Zusammensetzung dieses Präparates variirt je nach der Concentration der Lösung, der Temperatur bei der Fällung, und der Menge des zugesetzten Alkalis.

Das Magnesiahydrat findet dieselbe Anwendung wie das Magnesiumoxyd.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren. Magnesium-, Magnesia- oder Bittererdesalze.

Magnesiasalze.

Die Magnesiasalze sind nur zum Theil in Wasser auflöslich. Die auflöslichen sind durch einen eigenthümlich und unangenehm bitteren Geschmack ausgezeichnet und wirken in grösseren Dosen, innerlich genommen, als Abführmittel. Alle in Wasser unlöslichen Magnesiasalze, mit Ausnahme der Magnesiasilicate, lösen sich in Salz- und Salpetersäure. Sie werden beim Glühen meist zersetzt. Mit den Ammoniumsalzen gehen sie Doppelverbindungen ein, sogenannte Doppelsalze bildend, die meist

löslich sind. Hierauf beruht es, dass die Magnesiumsalze durch Ammoniak nur zum Theil niedergeschlagen werden, indem sich das gebildete Ammoniumsalz mit dem noch unzersetzten Magnesiumsalze zu einem Doppelsalze vereinigt, welches weder durch Ammoniak noch durch Magnesia eine weitere Zersetzung erleidet. Phosphorsaures Natrium erzeugt in den mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Auflösungen der Magnesiumsalze einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium.

Magnesiasalze kommen in allen drei Naturreichen vor. Sie sind ein Bestandtheil mancher Gesteinsarten, vieler Mineralien, des auf der Erde vorkommenden Wassers und der Asche von Pflanzen und Thieren. Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaure Magnesia

Kohlensaures Magnesium. Kohlensaure Magnesia. Magnesiumcarbonat. Kohlensaure Bittererde: $\mathrm{Mg_2C_2O_6}$ oder $\mathrm{2\,MgO, C_2O_4}$ oder $\mathrm{Mg\bar{C}\Theta_3}$. Durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron oder Kali erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die sogenannte *Magnesia alba*, ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat darstellt. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäuregas durchgeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung kleine Prismen von der Zusammensetzung

$$\mathrm{Mg_2C_2O_6} + 6\ \mathrm{aq.}\ \text{oder}\ \mathrm{Mg\bar{C}\Theta_3} + 3\,\mathrm{H_2\Theta},$$

sonach Magnesiumcarbonat mit 6 Verb.-Gew. oder 3 Mol. Krystallwasser aus.

bildet das Mineral: Magnesit.

Neutrale kohlensaure Magnesia ohne Krystallwasser findet sich in der Natur als das unter dem Namen Magnesit bekannte Mineral. Dasselbe bildet compacte derbe Massen von weisser Farbe (dichter Magnesit), oder Krystalle des hexagonalen Systems (Magnesitspath); in freier Kohlensäure aufgelöst, als doppelt-kohlensaure Magnesia, findet sich die kohlensaure Magnesia in vielen Quellen und Mineralwässern. Sie ist ferner ein Bestandtheil vieler pathologischer, im Thierorganismus sich bildender Concremente und des Harns der Herbivoren.

Schwefelsaure Magnesia.

Schwefelsaures Magnesium. Schwefelsaure Magnesia. Schwefelsaure Bittererde. Magnesiumsulfat. **Bittersalz:** $\mathrm{Mg_2S_2O_8} + 14\ \mathrm{aq.}$ oder $\mathrm{2\,MgO, S_2O_6} + 14\ \mathrm{aq.}$ oder $\mathrm{MgS\Theta_4} + 7\,\mathrm{H_2\Theta}$. Wasserklare, farblose, gewöhnlich kleine Krystalle des rhombischen Systems von ekelhaft bitter-salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert das Salz 12 Verb.-Gew. oder 6 Mol. Krystallwasser, den Rest aber erst bei einer Temperatur von 200° C. Lässt man schwefelsaure Magnesia aus wässeriger Lösung bei + 30° C. krystallisiren, so krystallisirt sie mit nur 12 Verb.-Gew. oder 6 Mol. Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitterwasser.

Ist ein Bestandtheil der sogenannten Bitterwasser: Mineralquellen mit vorwiegendem Gehalte an diesem Salze. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name

Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Sie findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen, und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsoolen ist so reich an schwefelsaurer Magnesia, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger. Bittersalz wird im Grossen aus den Bitterwassern, natürlichen wie künstlichen, durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Auch durch Behandlung des Dolomits, einer aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Gesteinsart, kann durch Behandlung mit Schwefelsäure schwefelsaure Magnesia gewonnen werden. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Kalk, der sich als schwerlöslich abscheidet und schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Salpetersaure Magnesia

Salpetersaures Magnesium. Salpetersaure Magnesia. Magnesiumnitrat: $MgNO_6 + 6$ aq. oder $MgO,NO_5 + 6$ aq. oder $Mg'' \begin{cases} N\Theta_3 \\ N\Theta_3 \end{cases} + 6\,H_2\Theta$. Krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln, von scharf-bitterem Geschmack. Ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich und zerfliesslich. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen $^5/_6$ ihres Krystallwassers.

Findet sich in manchen Brunnenwässern und bildet sich in den Salpeterplantagen. Wird durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Salpetersäure und Abdampfen erhalten.

Phosphorsaure Magnesia.

Phosphorsaures Magnesium. Phosphorsaure Magnesia. Magnesiumphosphat. Hydro-dimagnesiumphosphat: $Mg_2HPO_8 + 14$ aq. oder $2MgO,HO.PO_5 + 14$ aq. oder $MgHP\Theta_4 + 7\,H_2\Theta$. Man erhält diese Verbindung als amorphen Niederschlag, durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron. Aus verdünnten Lösungen der beiden vermischten Salze scheidet sie sich allmählich in sechsseitigen Säulen und Nadeln ab. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr rasch. Sie sind in Wasser schwer löslich, aber löslich in Säuren. Wenn man die Verbindung mit Wasser kocht, so zerfällt sie in Phosphorsäure und in ein basisches Salz.

Ist ein Bestandtheil der Getreidearten, namentlich der Samen, ferner der Knochen der Thiere und mancher pathologischer Concretionen (Blasen- und Darmsteine).

Kieselsaure Magnesia.

Kieselsaures Magnesium. Kieselsaure Magnesia bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Speckstein; findet mannigfache Anwendung als Mittel zum Ausmachen von Flecken, als Putz- und Polirpulver, zur Verfertigung von Gasbrennern u. dgl. m.; Meerschaum; seine Anwendung zu Pfeifenköpfen etc. ist bekannt; Talk mit seinen Varietäten; bildet eine eigenthümliche Gebirgsart: den Talkschiefer und den sogenannten Topfstein; wird zu Schminke, zur Fertigung von Geschirren u. dgl. verwendet; Serpentin oder Ophit

bildet eine eigenthümliche Gesteinsart: den Serpentinfels; findet zur Anfertigung von Reibschalen und anderen chemischen Geschirren Anwendung; Chrysolith, wird zu Schmuckgegenständen verarbeitet und ist ein charakteristischer Gemengtheil von Basalten und basaltischen Laven.

Verbindungen der Magnesiumsalze mit anderen Salzen. Magnesium-Doppelsalze.

Magnesium-Doppelsalze.

Die Magnesiumsalze haben eine ausgesprochene Neigung, sogenannte Doppelsalze zu bilden. Von den zahlreichen derartigen Doppelsalzen mögen nachstehende besondere Erwähnung finden:

Kohlensaures Calcium-Magnesium.

Kohlensaures Calcium-Magnesium: $Mg\,Ca\,C_2O_6$ oder MgO, CaO, C_2O_4 oder $Mg\,C\Theta_3 + Ca\,C\Theta_3$. Findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath, und ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Schwefelsaures Kalium-Magnesium.

Schwefelsaures Kalium-Magnesium: $K\,Mg\,S_2O_8 + 6$ aq. oder $MgO, KO \,.\, S_2O_6$ oder $K_2S\Theta_4 + MgS\Theta_4 + 6\,H_2\Theta$. Scheidet sich aus der abgedampften Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, namentlich der Lüneburger, Schönebecker und Kissinger, in grossen durchsichtigen und harten Krystallen des monoklinen Systems aus. Verliert beim Erhitzen auf 132° C. alles Krystallwasser. Ist in Wasser löslich.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Dimagnesiumammoniumphosphat: $Mg_2(NH_4)PO_8 + 12$ aq. oder $2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12$ aq. oder $Mg(NH_4)P\Theta_4 + 6\,H_2\Theta$. Stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar, oder durchscheinende grössere Krystalle: vierseitige Säulen mit vier Flächen unregelmässig zugespitzt. In Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. Verwandelt sich durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium:

$$Mg_2PO_7 \text{ oder } Mg_2P_2\Theta_7.$$

Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Magnesia in Lösungen. Versetzt man nämlich eine Lösung, welche Magnesiumsalze enthält, mit Salmiak und Ammoniak und hierauf mit phosphorsaurem Natrium, so scheidet sich sämmtliche Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags aus. Wird derselbe nach seiner vollständigen Abscheidung auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so kann man aus dem Gewichte der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia den Magnesiagehalt berechnen.

Ist ein Bestandtheil von Harnsteinen und Harnsedimenten.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine und bildet sich bei dem Faulen des Harns, hier in wohlausgebildeten Krystallen, sowie auch anderer thierischer Flüssigkeiten. Wird auch in den Excrementen nicht selten gefunden. Die Bildung dieses Salzes

im Thierkörper erklärt sich aus dem Vorkommen der phosphorsauren Magnesia im Thierkörper. Indem bei der Fäulniss stickstoffhaltiger thierischer Stoffe Ammoniak gebildet wird, vereinigt sich dieses Ammoniak zum Theil mit der vorhandenen phosphorsauren Magnesia zu dem Doppelsalz, welches sich seiner Schwerlöslichkeit halber ausscheidet.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesia-Doppelsilicate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaure Kalk-Magnesia ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest und Olivin gehören hierher.

Haloidsalze des Magnesiums.

Haloidsalze des Magnesiums.

Von diesen Verbindungen ist das wichtigste:

Chlormagnesium.

Chlormagnesium: $MgCl$ oder $MgCl_2$. Im wasserfreien Zustande eine weisse, durchscheinende, beim schwachen Glühen schmelzende und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse darstellend, die sich in Wasser sehr leicht unter heftiger Erhitzung löst, und aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen nur schwierig in säulenförmigen Krystallen mit Krystallwasser, $MgCl + 6$ aq. oder $MgCl_2 + 6\ H_2O$, anschiesst. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium. Die Verbindung kann daher nicht unzersetzt durch Abdampfen von Magnesia mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden.

Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen und vieler anderer Mineralquellen.

Darstellung.

Darstellung. Um trockenes Chlormagnesium, welches man zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums benutzt, darzustellen, versetzt man die wässerige Lösung des Chlormagnesiums mit Salmiak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Rothglühen. Dadurch wird die Zersetzung des Chlormagnesiums vermieden. Indem sich der Salmiak verflüchtigt, bleibt das Chlormagnesium als geschmolzene Masse zurück.

Brom- und Jodmagnesium.

Brom- und **Jodmagnesium**, deren allgemeiner Charakter der des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und anderen Metalloiden.

Die Affinität des Magnesiums zum Schwefel ist geringer, als die der bis nun abgehandelten Metalle, und es sind die Verbindungen dieser beiden

Magnesiumsulfuret.

Elemente noch wenig studirt. Es giebt ein Magnesiumsulfuret: MgS oder MgS, und ein Magnesiumhydrosulfid: $MgHS_2$ oder

MgH_2S_2. Die Bildung der letzteren Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Calciumsulfhydrats.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rothgluth bildet sich **Stickstoffmagnesium**: Mg_3N oder Mg_3N_2, eine grünlich-gelbe amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesia und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwickelung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesia- und Ammoniaksalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesia und Cyan verwandelt. Stickstoffmagnesium.

Glas.

Bevor wir die Metalle der alkalischen Erden verlassen, ist es am Platze, das Wesentliche über die Natur und Zusammensetzung des Glases mitzutheilen. Das Glas ist ein Kunstproduct, welches seinen hohen Werth in dem Leben der Culturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt, und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern u. s. w. bisher noch durch kein anderes Material ersetzbar, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln, und chemischen Utensilien angewandt, und ist namentlich in letzterer Beziehung dem Chemiker ganz unentbehrlich. Für letzteren ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit und Härte wegen so unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es von ihm nach Willkür in alle zu seinen Zwecken dienende Formen mit Leichtigkeit gebracht werden kann, so dass er seinem Apparate mittelst der sogenannten Glasbläserlampe die gewünschte Form geben, ja ihn sich ganz selbst construiren kann. Glas.

Das Glas ist ein Product, welches durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit verschiedenen Metalloxyden, insbesondere Kali, Natron, Kali, Magnesia und zuweilen auch Bleioxyd erhalten wird. **Seiner chemischen Natur nach ist es ein in Glühhitze zusammengeschmolzenes Gemenge zweier oder mehrerer kieselsaurer Salze**, d. h. **Silicate**, worunter kieselsaures Kalium und kieselsaures Natrium in der Regel den Hauptbestandtheil ausmachen; doch giebt es auch Gläser, die vorwiegend aus kieselsaurem Calcium, oder aus kieselsaurem Blei bestehen.

Die wichtigsten Glassorten sind das Bouteillen- und Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das weisse Glas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Strass, das Email und die farbigen Gläser. Verschiedene Arten des Glases.

Von diesen Gläsern bestehen das Bouteillen- und Fensterglas im Wesentlichen aus vorwiegend kieselsaurem Calcium mit kieselsaurem Magnesium, — Aluminium, — Kalium, — Eisenoxyd und etwas Mangan..; das weisse böhmische, vorzugsweise aus kieselsaurem Kalium mit kieselsaurem Calcium; das weisse französische vorwiegend aus kieselsaurem Natrium; das Krystallglas aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei; das zu optischen Zwecken, Linsen u. dergl. verwendete Flintglas ebenfalls aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend kieselsaures Kalium enthält. In neuester Zeit hat man auch ein Thalliumflintglas dargestellt; es enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium und ist durch ein ausserordentliches Dispersionsvermögen ausgezeichnet. Gleichzeitig ist es schwerer und härter wie das gewöhnliche Flintglas.

Strass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im Wesentlichen aus Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium und Natron besteht und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von gewissen anderen Metalloxyden bekömmt. Gewisse Metalloxyde haben nämlich die Eigenschaft, der Glasmasse, vor dem Schmelzen zugesetzt, bestimmte Färbungen zu ertheilen.

Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas.

Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im Allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rothe gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung.

Von den gewöhnlichen weissen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten u. dergl. handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich.

Glasfabrikation.

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Potasche oder Soda (Kali und Natron), auch wohl Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk und Magnesia). Bei der Verfertigung des Bleiglases wird dem Glassatze noch eine gewisse Menge Mennige (Bleioxyd) zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen, innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den

sogenannten Glashäfen auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Während der Schmelzung findet die chemische Vereinigung statt und es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen, oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen lässt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden in der That durch Giessen, oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht.

Bei der Fabrikation des weissen Glases wird dem Glassatze gewöhnlich auch etwas Mangansuperoxyd zugesetzt, welches erfahrungsgemäss als Entfärbungsmittel wirkt. Der Grund hiervon, über den die Ansichten getheilt sind, scheint ein physikalischer, und auf die Theorie der complementären Farben zurückzuführen zu sein. Auch ein Zusatz von Salpeter oder arseniger Säure wird zuweilen in ähnlicher Absicht gemacht.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt; der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem sechszehnten Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium, Al. Beryllium, Be. Zirkonium, Zr. Yttrium, Y. Erbium, E. Thorium, Th. Lanthan, La. Didym, D. Cerium, Ce.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Metalle der eigentlichen Erden sind als solche, im gediegenen Zustande, mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums noch wenig gekannt. Sie haben Metallglanz, sind schwerer als Wasser, haben aber im Allgemeinen ein geringes specifisches Gewicht, verbrennen erst in hohen Hitzegraden, leichter in Chlorgas und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch beim Kochen nur wenig, wohl aber unter Mitwirkung einer starken Säure. Sie sind an der Luft ziemlich beständig.

Die Oxyde dieser Metalle, die sogenannten Erden, sind meist weisse, in der Ofenhitze unschmelzbare, feuerbeständige, geschmack- und geruchlose Pulver, in Wasser unlöslich und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie sind schwache Salzbasen und verhalten sich gegen starke Basen, wie Kali und Natron, als Säuren, d. h. elektronegativ. Mit Wasser bilden sie in Wasser unlösliche Hydroxyde (Hydrate). Ihre Salze, zum Theil löslich, zum Theil unlöslich, haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Die Werthigkeit der dieser Gruppe angehörigen Metalle ist zum Theil noch controvers. So werden Cerium, Didym, Erbium, Lanthan und Yttrium, Thorium und Zirkonium als zweiwerthig betrachtet, Aluminium als drei- oder auch wohl als sechswerthig, ja selbst als vierwerthig

angenommen, Beryllium dagegen bald für zwei-, bald für drei-, ja selbst für vierwerthig erklärt.

Aluminium.

Symb. Al. Verbindungsgewicht = 13·7. Atomgewicht Al^{III} = 27·4.
Specif. Gewicht = 2·56.

Eigenschaften.

Silberweisses Metall mit etwas bläulichem Scheine, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Ist ductil und hämmerbar, seine Dehnbarkeit steht der des Goldes und Silbers am nächsten; es lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen; ein Stück Blattaluminium von 16 Quadratzoll Grösse wägt nur 16 Milligr. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, lässt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein specifisches Gewicht, = 2·56, wird durch Hämmern auf 2·67 erhöht. Die Elektricität leitet es achtmal besser als Eisen. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ist etwas leichter als Silber, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in compactem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgas oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung und oxydirt sich dann auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch feiner Aluminiumdraht verbrennt in der Gasflamme. Im compacten Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht bei Glühhitze; im fein vertheilten Zustande dagegen, als Pulver abgeschieden, oder in Gestalt von Blattaluminium, zersetzt es dasselbe bei 100° C., wenngleich sehr langsam. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, worin es sich leicht unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst. Auch in concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich auf. In kaustischen Alkalien ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich.

Mit verschiedenen anderen Metallen vereinigt es sich zu Legirungen von bemerkenswerthen Eigenschaften.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich als solches im gediegenen Zustande in der Natur nicht, wohl aber sind grosse Mengen im Mineralreiche in Verbindung mit Sauerstoff als sogenannte Thonerde vorhanden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Aluminium durch Zersetzung seiner Chlorverbindung: des Chloraluminiums, durch Kalium oder Natrium in der Glühhitze. Man erhält es auf diese Weise als graues Metallpulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Im compacten Zu-

stande erhält man es auf folgende Weise: Man bringt in eine weite Glasröhre Chloraluminium, führt auf mehreren Porzellanschiffchen trockenes Natrium in dieselbe ein, und leitet trockenes Wasserstoffgas durch. Man erwärmt hierauf die Röhre und verstärkt die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, wobei die Dämpfe desselben über das geschmolzene Natrium streichen. Es findet nun die Umsetzung in Chlornatrium und Aluminium alsbald statt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porzellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porzellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während abermals trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium und Chloraluminium-Chlornatrium, während das metallische Aluminium als geschmolzener Metallregulus zurückbleibt, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit.

Auch durch Zusammenschmelzen von Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) mit Natrium und einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium, sowie durch Reduction von reinem Fluoraluminium mittelst Natriums, endlich auf elektrolytischem Wege kann man Aluminium darstellen. Es wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in compactem Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1845 H. Sainte-Claire-Déville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Geschichtliches.

Das Aluminium wird zu Schmucksachen, Dosen, Montirungen für Operngläser, Essgeräthen (Löffeln, Gabeln, Bechern) u. dergl. verarbeitet und auch zur Anfertigung feiner Gewichtssätze benutzt. Es kommt in der Gestalt von Barren, Blechen, Drähten und als Blattaluminium in den Handel, ist aber nicht rein, sondern enthält oft bis zu 6 Proc. Eisen und ausserdem Silicium. Auch seine Legirungen scheinen technischer Anwendung fähig zu sein.

Aluminium und Sauerstoff.

Es ist bis nun eine einzige Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff bekannt:

Aluminiumoxyd. Syn. Thonerde.

Al_2O_3	$Al_2{}^{'''}\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 51·4. Molekulargewicht = 102·8.

Die Thonerde ist bald krystallisirt und bald amorph. Diese Verschiedenheit des Molekularzustandes bedingt auch Verschiedenheit ihrer Eigenschaften. Thonerde

Die krystallisirte Thonerde bildet als Mineral und fast rein, die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine und den Korund. Die Krystalle der Thonerde gehören dem hexagonalen System an, ihre Kernform ist ein Rhomboëder.

Saphir. Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schön blaue Farbe.

Rubin. Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs, während gelbgefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Korund. Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein.

Auch auf künstlichem Wege kann man die Thonerde in Krystallen erhalten, deren Habitus mit dem der natürlich vorkommenden übereinstimmt. Die Farben der obengenannten Edelsteine sind der Thonerde als solcher nicht eigenthümlich, sondern rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her.

Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen.

Amorphe Thonerde. Die amorphe Thonerde, wie man sie aus gewissen ihrer Verbindungen abscheiden kann, ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver oder heftig geglüht, eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien, oder mit saurem schwefelsauren Kalium wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird.

Eine in der Natur vorkommende amorphe Varietät der Thonerde

Smirgel. ist der Smirgel.

Darstellung. Darstellung. Man erhält amorphe Thonerde auf künstlichem Wege durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Ammonium und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags. Noch einfacher gewinnt man sie durch Glühen von Ammoniumalaun. Krystallisirte Thonerde gewinnt man durch heftiges Glühen eines Gemenges von Alaun und schwefelsaurem Kalium im Kohlentiegel, wobei sich Schwefelkalium bildet, welches in der Glühhitze die Thonerde auflöst, die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Königswasser, welches die Thonerdekrystalle ungelöst lässt. Auch durch Glühen von Thonerde mit Schwefelkalium kann man die krystalli-

sirte Thonerde erhalten. Diese künstlich dargestellten Thonerdekrystalle sind farblos. Korund lässt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden; Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden eine mannigfache Anwendung. Der Saphir, Rubin und ähnliche Varietäten als Edelsteine, der Korund und Smirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen.

Aluminiumhydroxyd. Thonerdehydrat. Aluminiumoxydhydrat.

$Al_2H_3O_6$ oder $Al_2O_3, 3HO$	$Al'''H_3\Theta_3$ oder $Al_2'''H_6\Theta_6 = \left.\begin{matrix}Al_2'''\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 78·4.	Molekulargewicht = 78·4 oder 156·8.

Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit Ammoniak erhalten, eine gallertartig durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Thonerdesalze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischem Kali und Natron in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich, löslich dagegen in Chloraluminium und in essigsaurer Thonerde. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt Chloraluminium oder das Thonerdesalz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd in Wasser gelöst auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich. Thonerdehydrat.

Für organische Farbstoffe hat das Thonerdehydrat eine eigenthümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Beim Glühen verliert es Wasser und verwandelt sich in reine Thonerde. Es findet sich im Mineralreiche als Gibbsit und Hydrargyllit. Ein anderes Hydroxyd des Aluminiums: Al_2HO_4 oder $AlH_2\Theta_4$, ist der Diaspor.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren. Aluminium- oder Thonerdesalze.

Thonerdesalze.

Die Thonerdesalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich. Die löslichen haben einen eigenthümlich süss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure gelöst. In den Lösungen bewirkt kaustisches Kali oder Natron einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen und daher wieder verschwindenden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul geben sie, beim Erhitzen vor dem Löthrohre, eine für sie charakteristische schön blaue ungeschmolzene Masse.

Mit der Kohlensäure geht Aluminium keine Verbindung ein.

Die Thonerdesalze sind durch eine grosse Neigung ausgezeichnet, Doppelsalze zu bilden, gehören zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und finden sich in ausserordentlich zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten; insbesondere gilt dies von den Verbindungen des Aluminiums mit Kieselsäure. Im Pflanzenreiche dagegen finden sich nur zuweilen geringe Mengen von Thonerdesalzen, im Thierreiche fehlen dieselben gänzlich.

Die wichtigeren sind folgende:

Schwefelsaure Thonerde.

Schwefelsaures Aluminium. Schwefelsaure Thonerde. Aluminiumsulfat: $Al_4 3S_2O_8 + 36$ aq. oder $2Al_2O_3, 3S_2O_6 + 36$ aq. oder $Al_2{}^{'''}3S\Theta_4 + 18H_2\Theta$. Künstlich dargestellt, krystallisirt das Salz in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln und Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf, und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen.

Diese Verbindung findet sich natürlich im Mineralreiche als sogenanntes Haarsalz oder Federalaun. Eine im Mineralreiche vorkommende schwefelsaure Thonerde ist der Aluminit oder Websterit. (Aluminit.)

Wird im Grossen durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure fabrikmässig dargestellt.

Phosphorsaure Thonerde.

Phosphorsaure Thonerde. Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit phosphorsaurem Natron dargestellt, ist sie ein weisser, gallertiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Wavellit und Kalait.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium. Ein ähnliches, phosphorsaure Thonerde enthaltendes Mineral ist der Kalait, dessen schön gefärbte

Varietäten als Türkis oder Turquoise einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

Kieselsaure Thonerde.

Kieselsaure Thonerde ist der wesentliche Bestandtheil einer grossen Menge von Mineralien und Gesteinsarten, des Thons, Lehms, des Porzellans, Steinguts, aller Töpfer- und Thonwaaren, ferner des Ultramarins und des hydraulischen Kalks oder Cäments, bei welchem seine Eigenschaft, unter dem Wasser zu erhärten, von seinem Gehalte an kieselsaurer Thonerde wesentlich abhängig ist.

Folgende Mineralien enthalten kieselsaure Thonerde in verschiedenen Sättigungsverhältnissen als wesentlichen oder alleinigen Bestandtheil:

Kollyrit, Andalusit, Chiastolith und Disthen, Allophan und Kaolin. Der Staurolith, ein Thonerde-Eisen-Silicat, ist auch künstlich durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde (eisenhaltig) in hoher Temperatur, sowie von flüchtigen Fluormetallen auf Kieselerde dargestellt.

Thon.

Der sogenannte Thon ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde, enthält aber meist noch kohlensauren Kalk, Magnesia und Eisenoxydul, Eisen- und Manganoxyd, andere Mineralien und organische Stoffe beigemengt, wodurch seine Eigenschaften nach dem Vorwalten der einen oder anderen Beimengung wesentlich modificirt werden. Der reinste Thon ist der Kaolin oder die Porzellanerde. Diese ist weiss, weich, zerreiblich, fühlt sich fettig an, und lässt beim Anhauchen den sogenannten Thongeruch wahrnehmen. In Wasser zerfällt der Thon zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet; bei vorsichtigem Glühen verliert er sein Wasser, vermindert sein Volumen und wird zu einer harten, nun viel weniger porösen Masse (gebrannter Thon). Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich. Salz- und Salpetersäure haben keine Einwirkung darauf, von verdünnter Schwefelsäure aber wird er in der Hitze zersetzt. Auch durch Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien wird er zersetzt.

Kaolin.

Je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Thone verschiedene Namen: als Porzellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon.

Arten des Thons.

Die Thonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische. Es sind die reinsten. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft mehr und mehr, und heisst dann magerer Thon. Thone, welche sehr viel kohlensauren Kalk enthalten, heissen Mergel. Walkererde, Ockererde, Bolus und Sienische Erde sind im Wesentlichen ebenfalls den Thonarten beizuzählen und der hydraulische Kalk, oder das Cäment ist ein Kalkstein, der 10 bis 20 Proc. kieselsaure Thonerde enthält.

Durch die Beimengung von Kalk und Eisenoxyd werden die Thone leichter schmelzbar.

Ultramarin.

Der **Ultramarin** oder **Lasurstein** enthält als Hauptbestandtheil ebenfalls kieselsaure Thonerde, ausserdem aber Natron, Kalk und Schwefel, letzteren zum Theil als Schwefelsäure, zum Theil als Schwefelmetall. Der jetzt fabrikmässig dargestellte künstliche Ultramarin enthält im Wesentlichen dieselben Bestandtheile. Es kommt eine blaue und eine grüne Sorte in den Handel. Den blauen Ultramarin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, den grünen in ähnlicher Weise, indem man beim Erhitzen die Luft abhält. Durch schwaches Glühen an der Luft, namentlich nach Zusatz von Schwefel, geht der grüne in den blauen über.

Künstlicher Ultramarin.

Verbindungen der Aluminiumsalze mit anderen Salzen. Aluminium- oder Thonerde-Doppelsalze.

Die wichtigsten dieser zahlreichen Verbindungen sind die Alaune und die Thonerde-Doppelsilicate.

Alaun.

Schwefelsaures Kalium-Aluminium. Schwefelsaure Kali-Thonerde. **Alaun:** $K_2S_2O_8, Al_4\, 3(S_2O_8) + 48\,aq.$ oder $2\,KO, S_2O_6\,.\, 2\,Al_2O_3, 3\,S_2O_6 + 48\,aq.$ oder $K_2S\Theta_4, Al_2{}^{'''}3\,S\Theta_4 + 24\,H_2\Theta$. Dieses sehr wichtige und in der Technik vielfach angewandte Thonerde-Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regulären, wohl ausgebildeten, zuweilen sehr grossen Octaëdern, schmeckt säuerlich-adstringirend, ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dieses und verwandelt sich in eine schwammige, weisse, undurchsichtige, in Wasser nur sehr langsam wieder lösliche Masse (*Alumen ustum*). Durch starkes Glühen wird der Alaun zersetzt. Mit Kohle gemengt und geglüht, hinterlässt er ein fein zertheiltes Gemenge von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet.

Wird eine Alaunlösung so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun.

Kubischer Alaun.

Man erhält den Alaun als Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Aluminium. Er wird aber gewöhnlich im Grossen auf den sogenannten Alaunwerken gewonnen, und zwar je nach der Oertlichkeit und dem am leichtesten zu Gebote stehenden Material:

Gewinnung im Grossen.

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kalium zu der so gebildeten schwefelsauren Thonerde.

2. Durch Auslaugen alaunhaltiger vulkanischer Erde, oder des namentlich bei *Tolfa* in der Nähe von Rom vorkommenden **Alaunsteins**: $K_2S_2O_8, 3(Al_4 3 S_2O_8) + 12$ aq. oder $K_2S\Theta_4, 3 Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 6 H_2\Theta$, nach vorgängigem Rösten des letzteren (**römischer Alaun**).

3. Aus dem **Alaunschiefer**, einem mit Braunkohle und Schwefeleisen gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überlässt oder röstet, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure oxydirt: ($2 FeS_2 + 14 O + 2 HO = Fe_2S_2O_8 + H_2S_2O_8$ oder $FeS_2 + 7\Theta + H_2\Theta = FeS\Theta_4 + H_2S\Theta_4$), welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigt. Die geröstete oder verwitterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge concentrirt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul sich ausscheidet und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Der Alaun wird in der Färberei, zur Lederbereitung und in der Medicin angewendet.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, statt mit schwefelsaurem Kalium, mit schwefelsaurem Rubidium- oder Caesium, mit schwefelsaurem Natrium oder schwefelsaurem Ammonium versetzt und zur Krystallisation abdampft, so erhält man Doppelsalze, welche in ihren Eigenschaften mit dem Alaun die grösste Uebereinstimmung zeigen, **Alaune.** genau dieselbe Krystallform besitzen und auch ebenso viel Krystallwasser enthalten.

Der gewöhnliche Alaun und diese Verbindungen enthalten eine gleiche Atomenzahl auf gleiche Weise verbundener Elemente, sie sind daher isomorph. Die Uebereinstimmung des Typus dieser Doppelsalze ergiebt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung:

$$K_2S_2O_8 \,.\, Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.} = K_2S\Theta_4 \,.\, Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta \text{ Kaliumalaun,}$$

$$Rb_2S_2O_8 \,.\, Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.} = Rb_2S\Theta_4 \,.\, Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta \text{ Rubidiumalaun,}$$

$$Cs_2S_2O_8 \,.\, Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.} = Cs_2S\Theta_4 \,.\, Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta \text{ Caesiumalaun,}$$

$$Na_2S_2O_8 \,.\, Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.} = Na_2S\Theta_4 \,.\, Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta \text{ Natriumalaun,}$$

$$(NH_4)_2S_2O_8 \,.\, Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.} = (NH_4)_2S\Theta_4 \,.\, Al_2{}^{'''} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta \text{ Ammoniumalaun.}$$

Die Beziehungen dieser Verbindungen drückt man auch wohl so aus, dass man sagt, das Kalium im Alaun könne durch das damit isomorphe Natrium, Rubidium, Caesium oder Ammonium vertreten oder ersetzt werden, man nennt daher auch alle diese Verbindungen **Alaune**.

Der **Ammoniumalaun** kommt nicht selten statt des Kaliumalauns **Ammonium-alaun.** in den Handel, und ersetzt letzteren in seinen Anwendungen vollkommen.

Indem in den Alaunen Aluminium durch die damit isomorphen Metalle **Eisen**, **Mangan** und **Chrom** vertreten oder ersetzt werden kann, entstehen weitere Reihen von Doppelsalzen, deren Krystallform, deren Eigenschaften und deren Formeln mit denen der übrigen Alaune übereinstimmen, nämlich:

$$K_2S_2O_8 \,.\, Fe_4\,3\,(S_2O_8) + 48\,aq. = K_2S\Theta_4 \,.\, Fe_2{}^{'''}\,3\,S\Theta_4 + 24\,H_2\Theta \text{ Eisenalaun,}$$

$$K_2S_2O_8 \,.\, Mn_4\,3\,(S_2O_8) + 48\,aq. = K_2S\Theta_4 \,.\, Mn_2{}^{'''}\,3\,S\Theta_4 + 24\,H_2\Theta \text{ Manganalaun,}$$

$$K_2S_2O_8 \,.\, Cr_4\,3\,(S_2O_8) + 48\,aq. = K_2S\Theta_4 + \bar{C}r_2{}^{'''}\,3\,S\Theta_4 + 24\,H_2\Theta \text{ Chromalaun.}$$

Auch in diesen Alaunen kann das Kalium wieder durch Natrium oder Ammonium vertreten werden, woraus ein Natrium-, ein Ammonium-Eisenalaun u. s. w. hervorgehen.

Auf die Existenz dieser Verbindungen gründet sich hauptsächlich die Lehre von der Isomorphie (vergl. S. 65).

Thonerde-Doppelsilicate.

Thonerde-Doppelsilicate.

Kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten vor. Die wichtigeren sind:

Kieselsaure Kali-Thonerde bildet das unter dem Namen Feldspath bekannte Mineral, welches für sich in zahlreichen Mineralspecies in Krystallen des klinorhombischen Systems vorkommt, aber auch einen Hauptgemengtheil des Granits, Gneisses, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten bildet. Der Feldspath wird durch Säuren nicht zersetzt.

Ein anderes Doppelsalz von kieselsaurem Kali mit kieselsaurer Thonerde ist der Glimmer, ebenfalls ein wesentlicher Gemengtheil vieler krystallinischer Gebirgsarten, wie des Granits, Gneisses und Glimmerschiefers.

Der Granit ist eine aus Feldspath, Glimmer und Quarz bestehende Gesteinsart des Urgebirges; der Gneiss hat dieselben Bestandtheile mit vorwaltendem Glimmer.

So wie sich im Kaliumalaun das Kalium durch Natrium vertreten lässt, ohne Aenderung der Krystallform, ebenso ist im Feldspath das Kalium zuweilen durch Natrium ersetzt.

Kieselsaure Natron-Thonerde ist nämlich das dem Feldspath sehr ähnliche, unter dem Namen Natron-Feldspath oder Albit bekannte Mineral.

Kieselsaure Lithion-Thonerde ist der Hauptbestandtheil des Petalits.

Auch mit Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul und Baryt bildet die kieselsaure Thonerde zahlreiche Doppelsilicate wozu unter Anderem die Granaten und Zeolithe gehören.

Verbindungen der Thonerde mit anderen basischen Metalloxyden. — Aluminate.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich die Thonerde gegen starke Salzbasen wie eine schwache Säure verhält. Solche Verbindungen, entstanden durch Vereinigung von Salzbasen mit Thonerde, nennen wir **Aluminate**. Hierher gehören die Verbindungen von Thonerde mit Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk u. a. m., sowie mehrere Mineralien, die das Gemeinsame haben, dass sie alle in regulären Octaëdern krystallisiren. Namentlich: Aluminate.

Spinell	$MgO, Al_2O_3 = Mg\Theta, Al_2\Theta_3,$
Gahnit	$Zn\,O, Al_2O_3 = Zn\,\Theta, Al_2\Theta_3,$
Pleonast	$Fe\,O, Al_2O_3 = Fe\,\Theta, Al_2\Theta_3,$
Chrysoberyll . .	$Be\,O, Al_2O_3 = Be\,\Theta, Al_2\Theta_3.$

Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

Bei den Aluminaten kommt es häufig vor, dass in ihnen der elektropositive Bestandtheil durch damit isomorphe andere Basen ersetzt ist.

Der Spinell ist ein geschätzter Edelstein.

Haloidsalze des Aluminiums.

Chloraluminium: Al_2Cl_3 oder $AlCl_3$ oder $Al_2'''Cl_6$. Wasserfrei, eine gelbliche, durchscheinend krystallinische, an der Luft schwach rauchende Masse, welche, sehr flüchtig, in kleinen Mengen beim Erhitzen rasch verdampft, in grösserer Menge aber geschmolzen werden kann. Ist zerfliesslich und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf. Die wässerige Lösung, in der Wärme abgedampft, zersetzt sich in Thonerde und Salzsäure. Im leeren Raume aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt die Lösung säulenförmige Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium ab. Chloraluminium.

Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorgasstrome erhalten, und gegenwärtig zur Gewinnung des Aluminiums im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fluoraluminium: Al_2F_3 oder AlF_3 oder $Al_2'''F_6$. Farblose, würfelförmige Krystalle, den Flussspathkrystallen oft sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren. Erst in der Weissglühhitze verflüchtigbar. Fluoraluminium.

Wasserhaltiges Fluoraluminium erhält man durch Abdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in wässeriger Flusssäure. Dasselbe ist eine gelbe, durchscheinende, zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in Lösung Glas angreift. Wasserfrei

erhält man es durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium; durch Behandlung von Thonerde mit wässeriger Flusssäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, in einer aus Kohle gefertigten Röhre im Wasserstoffgasstrome bis zur Weissgluth; endlich durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Flussspathpulver in einem Strome von Chlorgas bis zur Weissgluth im Kohlerohr.

Das Fluoraluminium bildet mit anderen Fluormetallen eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelverbindungen. So erhält man durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit Fluornatrium das Doppelsalz $3NaF \cdot Al_2F_3$ oder $6NaF \cdot Al_2F_6$,

Kryolith. welches als Mineral vorkommt und den Namen Kryolith führt. Der

Topas. unter dem Namen Topas bekannte Edelstein ist eine Doppelverbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurem Aluminium.

Aluminium und Schwefel.

Schwefelaluminium.

Schwefelaluminium. Schwarze bis schwarzgraue zusammengesinterte Masse, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. Nicht flüchtig, in Rothglühhitze, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf, sich in Schwefelwasserstoff und Thonerde zersetzend. Auch in der Kälte zersetzt es sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd; in ähnlicher Weise in dieselben Producte beim Liegen an der Luft, wobei es zu einem weissgrauen Pulver zerfällt.

Man erhält es durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf, oder durch Weissglühen von Thonerde im Kohlerohr, in einem Strome von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf.

Man hat versucht, das Schwefelaluminium zur Bereitung des Aluminiums zu verwenden, indem man dasselbe durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirte.

Legirungen des Aluminiums.

Legirungen des Aluminiums.

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Einige davon können krystallisirt erhalten werden. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und kann zum Löthen des Aluminiums angewendet werden, Legirungen mit Kupfer (Aluminiumbronze) sind durch grosse Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine Legirung von 10 Proc. Aluminium und 90 Proc. Kupfer findet zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräthen, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguss hat man Aluminiumbronze anzuwenden versucht. Ein Aluminiumamalgam ist ebenfalls dargestellt.

Beryllium.

Symb. Be. Verbindungsgewicht = 4·7. Atomgewicht Be'' = 9·4.

Zinkweisses Metall, hämmerbar, ductil, schmilzt etwas leichter wie Silber, an der Luft unveränderlich, sich auch in Glühhitze nur oberflächlich oxydirend, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Auch von Kali wird es leicht aufgelöst. Silicium giebt damit eine spröde Legirung. Eigenschaften.

Vorkommen. Kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin und einigen anderen. Vorkommen und Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Berylliummetalls ist ganz analog der des Aluminiums.

Es wurde zuerst von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray, nach der für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Methode, in grösserem Maassstabe dargestellt.

Verbindungen des Berylliums.

Das Beryllium bildet seinem chemischen Charakter nach den Uebergang vom Magnesium zum Aluminium. Seine Verbindungen sind zum Theil den correspondirenden des Magnesiums, zum Theil jenen des Aluminiums analog. Verbindungen des Berylliums.

Berylliumoxyd, Beryllerde: BeO oder $Be\Theta$, ein lockeres, weisses, der Magnesia sehr ähnliches Pulver, verbindet sich mit Wasser zu Berylliumhydroxyd $BeOHO$ oder $BeH_2\Theta_2$, mit Säuren zu den Beryllerdesalzen und mit Basen zu ähnlichen Verbindungen, wie sie die Thonerde eingeht. Beryllerde.

Die **Beryllerdesalze** haben einen zusammenziehenden, aber zugleich süsslichen Geschmack, reagiren sauer, sind grösstentheils in Wasser löslich und farblos. Kohlensaures Ammonium fällt daraus kohlensaure Beryllerde, die in überschüssigem kohlensauren Ammonium löslich ist. Kali und Natron fällen Beryllerdehydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich auflöst, aber beim Kochen der alkalischen Lösungen wieder herausfällt. Ammoniak fällt ebenfalls Hydroxyd, unlöslich in überschüssigem Ammoniak. Schwefelsaures Beryllium: $Be_2S_2O_8$ oder $BeS\Theta_4$, in Wasser löslich und krystallisirbar, giebt mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz, welches aber nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist und eine von den Alaunen ganz abweichende Zusammensetzung besitzt. Seine Formel ist nämlich: Beryllerdesalze.

$$K_2S_2O_8 . Be_2S_2O_8 + 4\,aq. \text{ oder } K_2S\Theta_4 . BeS\Theta_4 + 2H_2\Theta.$$

Chlorberyllium: BeCl oder $BeCl_2$, sublimirbare, farblose glänzende Nadeln, an der Luft zerfliesslich, bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmässig wie Aluminiumchlorid dargestellt.

Die Beryllerdesalze unterscheiden sich von den Thonerdesalzen, abgesehen von dem verschiedenen Typus der Zusammensetzung, hauptsächlich dadurch, dass das aus ersteren gefällte Hydrat in kohlensaurem Ammonium löslich ist, und dass es aus den alkalischen Auflösungen beim Kochen herausfällt. Auch verbindet sich Aluminium nicht mit Kohlensäure, während Beryllium sich damit zu einem Salze vereinigt und sein Hydroxyd schon an der Luft Kohlensäure absorbirt.

Beryll und Smaragd.

Berylliumverbindungen sind fernerhin folgende Mineralien: Phenakit, reines Berylliumsilicat; Beryll, ein Doppelsilicat aus kieselsaurem Aluminium und kieselsaurem Beryllium bestehend; der als Smaragd bekannte schöne grüne Edelstein; eine Varietät davon, der Chrysoberyll: Beryllium-Aluminat, und endlich der Euklas, ein Aluminium-Beryllium-Doppelsilicat.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Was die übrigen Metalle anbelangt, die zur Gruppe der Metalle der Erden gehören, so sind sie theilweise wenig gekannt, sehr selten und ohne Verwendung und bieten daher ein so beschränktes praktisches Interesse dar, dass es für den Zweck dieses Lehrbuchs genügen wird, nur das auf ihr Vorkommen Bezügliche hier anzuführen.

Zirkonium.

Zirkonium ist ein Bestandtheil des Zirkons oder Hyacinths: ZrO_2, SiO_2 oder $Zr\Theta_2, Si\Theta_2$, eines ziemlich seltenen und als Edelstein verwendeten Minerals. Es findet sich besonders schön auf der Insel Ceylon, im Ilmengebirge bei Mialsk im Ural, und im südlichen Norwegen.

Yttrium.

Yttrium ist der Hauptbestandtheil des Gadolinits, eines sehr seltenen schwarzen Minerals, welches vorzugsweise in Schweden und Norwegen vorkommt. Der sogenannte Ytterspath ist phosphorsaure Yttererde.

Erbium.

Erbium findet sich neben Yttererde in den Yttererde enthaltenden Mineralien.

Thorium.

Thorium findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden in dem Thorit, an Tantalsäure gebunden im Pyrochlor vorkommt.

Lanthan, Didym und Cer.

Lanthan, Didym und **Cerium** finden sich in einigen selteneren Mineralien, gewöhnlich nebeneinander, namentlich im Cerit: Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd; an Kieselsäure gebunden im Orthit und Gadolinit, sämmtlich Doppelsilicaten.

B. Schwere Metalle.

I. Unedle Metalle.

Mangan, Mn. Eisen, Fe. Nickel, Ni. Kobalt, Co. Uran, U. Chrom, Cr. Wolfram, W. Molybdän, Mo. Vanad, V. Zink, Zn. Kadmium, Cd. Indium, In. Blei, Pb. Thallium, Tl. Wismuth, Bi. Kupfer, Cu. Zinn, Sn. Titan, Ti. Tantal, Ta. Niob, Nb.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die unter der Bezeichnung schwere unedle Metalle zusammengefassten, zeigen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten nicht jene grosse Uebereinstimmung, die wir bei den, zu einer Gruppe gehörigen Metallen der bis nun abgehandelten Abtheilungen beobachteten. Mehrere haben im compacten Zustande einen ausgezeichneten Metallglanz, andere sind nur als glanzlose Pulver bekannt, alle oxydiren sich beim Erhitzen an der Luft. Einige sind sehr leicht schmelzbar, andere dagegen sehr strengflüssig. Zu ersteren gehören Zink, Cadmium, Indium, Blei, Thallium, Wismuth und Zinn, zu letzteren Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran, Kupfer, Titan, Tantal, Vanad, Niob, Wolfram, Molybdän und Chrom. Die leichtschmelzbaren sind zugleich bis zu einem gewissen Grade flüchtig und verdampfen in hohen Hitzegraden. Die meisten zersetzen das Wasser beim Glühen, oder unter Mitwirkung einer Säure, einige aber zersetzen das Wasser nicht (Blei, Wismuth, Kupfer). Von Salpetersäure werden die meisten oxydirt. Ihr specifisches Gewicht beträgt mindestens das 6fache des Wassers. Von den hierhergehörigen Metallen betrachtet die neuere Theorie als einwerthig: Thallium, als zweiwerthig: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran, Zink, Kadmium, Indium, Kupfer und Blei; als dreiwerthig: Chrom und Wismuth; vierwerthig: Zinn, Titan; fünfwerthig: Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob und Vanad.

Doch herrscht über die Valenz einiger dieser Metalle noch Unsicherheit.

Mit Sauerstoff vereinigen sie sich meist in mehreren Verhältnissen. Die Oxyde sind theils basischer, theils saurer Natur (Metallsäuren) und gewöhnlich gefärbt. Vorzugsweise basische Oxyde liefern Zink, Cadmium, Indium, Kupfer, Blei, Thallium; Metallsäuren und basische Oxyde liefern Eisen, Mangan, Chrom, Zinn; vorzugsweise oder ausschliesslich Metallsäuren liefern: Molybdän, Wolfram, Vanad, Tantal, Titan, Niob. Die Hydroxyde dieser Metalle sind entweder farblos, oder heller gefärbt, wie die Oxyde. Durch blosses Glühen verlieren sie ihren Sauerstoff nicht, wohl aber werden die meisten durch Wasserstoff und Kohle reducirt. Die basischen Oxyde sind in Wasser meist unlöslich oder schwerlöslich. Die Säuren lösen sich zum Theil in Wasser auf. Ihre Salze sind theils gefärbt und theils ungefärbt, nur zum Theile löslich in Wasser.

Mangan.

Symb. Mn. Verbindungsgewicht = 27·5. Atomgewicht = Mn'' = 55.
Specif. Gewicht 7·14 bis 7·2.

Eigenschaften.

Von der Farbe der helleren Sorten des Roheisens, mit röthlichem Schimmer, metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, dass es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben aulaufend wie der Stahl. Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem pulverförmigen Oxyd. Höchst strengflüssig und erst in der Weissglühhitze schmelzend. Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich sehr langsam, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird etwas schneller dadurch zersetzt. Von Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgas verbrennt es zu Manganchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Mangan scheinen sich in manchen Meteorsteinen zu finden; sonst findet es sich im gediegenen Zustande in der Natur nicht. Das Vorkommen seiner Verbindungen ist bei diesen erwähnt.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduction seiner Oxyde durch Kohle im heftigsten Gebläsefeuer; ferner durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums, in ähnlicher Weise wie das Aluminium; endlich durch Reduction eines Gemenges von Manganchlorür und Fluorcalcium mittelst Natriums.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Braunstein, ein Oxyd des Mangans, war schon den älteren Chemikern bekannt, aber zu den Eisenerzen gezählt; erst 1774 wies Scheele nach, dass er ein eigenthümliches Metall enthalte. Gahn stellte dies einige Jahre später dar. In der jüngsten Zeit sind von H. St.-Claire-Déville und Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung angegeben, namentlich wurde es von Letzterem durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums zuerst und, wie es scheint, reiner als durch die früheren Methoden erhalten.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Es sind nicht weniger als sechs Oxydationsstufen des Mangans bekannt, so dass dieses Metall in seinen Oxyden das Gesetz der multiplen Proportionen in prägnanter Weise erläutert; andererseits geben diese

Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls und repräsentiren, wie bereits S. 427 gezeigt wurde, alle Classen von Metalloxyden (basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige).

Die Oxyde des Mangans sind:

$MnO = Mn\Theta$ Manganoxydul,
$Mn_2O_3 = Mn_2\Theta_3$ Manganoxyd,
$Mn_3O_4 = Mn_3\Theta_4$ Manganoxyduloxyd,
$MnO_2 = Mn\Theta_2$ Mangansuperoxyd,
$MnO_3 = Mn\Theta_3$ Mangansäureanhydrid,
$Mn_2O_7 = Mn_2\Theta_7$ Uebermangansäureanhydrid.

Manganoxydul.

MnO	$Mn''\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 35·5.	Molekulargewicht = 71.

Hellgrünes, unlösliches Pulver, an der Luft sich bald höher oxydirend, namentlich wenn es vorher nicht stark geglüht war. Künstlich krystallisirt erhalten, smaragdgrüne diamantglänzende Octaëder, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyduloxyd verglimmend. Wird in heftiger Hitze durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoffgas reducirt. Manganoxydul.

Mit Wasser bildet es ein Hydroxyd (Hydrat) $MnHO_2$ oder MnO, HO oder $MnH_2\Theta_2$, welches man als weissen flockigen Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes erhält. Dieser Niederschlag nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dabei in braunes Oxyd- oder Oxyduloxydhydrat.

Das Manganoxydul ist eine starke Salzbasis und verbindet sich mit Säuren zu den Manganoxydulsalzen. Es wird durch heftiges Glühen von Manganoxydhydrat oder Mangansuperoxyd im Wasserstoffgasstrome in ganzen Krystallen, in sogenannten Pseudomorphosen von hellgrüner Farbe erhalten. Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige Gestalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht zukommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, in Folge deren der Körper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen). — Auch durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron erhält man Manganoxydul. Pseudomorphosen.

In tesseralen (Reguläroctaëder) Krystallen gewinnt man es, indem man bei Rothgluth auf das amorphe Manganoxydul etwas Wasserstoff- mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas einwirken lässt.

Manganoxydulsalze.

Mangan-oxydul-salze.

Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht und schmecken zusammenziehend metallisch. Beim Glühen werden sie meistens zersetzt. Sie haben eine grosse Neigung mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden; daher werden sie aus mit Salmiak versetzten Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun, und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxyd ab. Alkalien fällen aus den Lösungen der Manganoxydulsalze Manganoxydulhydrat; unterchlorigsaure Salze schlagen daraus schwarzbraunes Mangansuperoxydhydrat nieder. Einige davon finden sich in der Natur. Manganoxydulsalze ertheilen den Glasflüssen eine amethyst- bis violettrothe Farbe.

In den Manganoxydulsalzen und dem Manganchlorür erscheint das Mangan zweiwerthig.

Besondere Erwähnung verdienen hier folgende.

Kohlensaures Manganoxydul

Kohlensaures Manganoxydul: $Mn_2C_2O_6$ oder $2\,MnO, C_2O_4$ oder $Mn\Theta\Theta_3$. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron erhalten, weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul übergehend.

findet sich natürlich als Manganspath.

Findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspath bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroth- bis röthlichweissen Krystallen, oder derb (Dialogit); in freier Kohlensäure aufgelöst, in vielen Mineralquellen.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefelsaures Manganoxydul: $Mn_2S_2O_8$ oder $2\,MnO, S_2O_6$ oder $MnS\Theta_4$. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, in verschiedenen Krystallformen und mit verschiedenem Wassergehalt, 5 oder 7 Verb.-Gew. oder $2^1/_2$ und $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, krystallisirend.

Farblose oder rosenrothe, durchsichtige Krystalle, mit 7 aq. denen des Eisenvitriols, mit 5 aq. denen des Kupfervitriols isomorph. In Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen der concentrirten Lösung scheidet sich wasserfreies Salz aus.

Bildet mit schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium Doppelsalze.

Man erhält schwefelsaures Manganoxydul durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation.

Kieselsaures Manganoxydul ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins. Kieselsaures Manganoxydul.

Manganoxyd.

Manganoxyd.

Mn_2O_3	Mn_2O_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 79. Molekulargewicht = 158.

Künstlich dargestellt, ein schwarzes Pulver. Findet sich in der Natur krystallisirt als Braunit, in Krystallen des tetragonalen Systems (Quadratoctaëder), von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze, auch wohl derb. Braunit.

Als Hydrat findet es sich als Manganit in geraden rhombischen Säulen oder derb, von dunkelbraunschwarzer Farbe. Sehr ähnlich dem Braunstein, aber ein braunes Pulver gebend. Manganoxydhydrat.

Das Manganoxyd ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in ersterem Falle in Oxydulsalz, in letzterem in Chlorür übergeht.

Es ist eine sehr schwache Salzbasis, und giebt mit einigen Säuren sehr wenig beständige Salze. Kann aber, wodurch seine basische Natur dargethan wird, die Thonerde im Alaun ersetzen und giebt den sogenannten Manganalaun, $K_2S_2O_8 \,.\, Mn_4\,3(S_2O_8) + 48\,aq.$ oder $K_2SO_4 \,.\, Mn_2{}^{'''}3\,SO_4 + 24\,H_2O$, der durch Abdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in dunkel-violetten, regelmässigen Octaëdern erhalten wird. Manganalaun.

Man erhält es bei längerem Glühen von Mangansuperoxyd oder salpetersaurem Manganoxydul; schwefelsaures Manganoxyd bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Manganoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe, wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Sauerstoff abgiebt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in schwefelsaures Manganoxydul. Schwefelsaures Manganoxyd ist ein Oxydationsmittel.

Das Manganoxydhydrat bildet sich bei der Einwirkung der Luft auf Oxydulhydrat.

Manganoxyduloxyd.

Manganoxyduloxyd

Mn_3O_4 oder Mn_2O_3, MnO	Mn_3O_4
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 114·5. Molekulargewicht = 229.

Künstlich dargestellt, ein braunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz werdendes Pulver; es findet sich im Mineralreiche als Hausmannit in Hausmannit.

spitzen quadratischen Octaëdern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisirt erhalten werden, durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, oder wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kalium glüht. Es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, welches sich beim Glühen des Superoxydes oder des kohlensauren Manganoxyduls an der Luft, und auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft bildet.

Als Hydroxyd erhält man es durch Einwirkung der Luft auf Manganoxydulhydrat.

Das Manganoxyduloxyd zersetzt sich mit Säuren; mit Schwefelsäure in Manganoxydulsalz und Superoxyd.

Mangansuperoxyd.

Braunstein.

$Mn O_2$	$Mn \Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 43·5. Molekulargewicht = 87.

Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als Braunstein.

Findet sich in der Natur als das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze, oder krystallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau, auch giebt er einen grauen Strich, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet. Auch dicht und erdig kommt er vor.

Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde: $H Mn O_3$ oder $Mn O_2$, HO oder $H_2 Mn \Theta_3$, welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kalium mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, in welchem kohlensaures Manganoxydul suspendirt ist, Chlorgas einleitet. Dieses Hydroxyd ist im Wad enthalten, einem auch mit dem Namen Manganschaum bezeichneten Mineral.

Das Mangansuperoxydhydrat findet sich in der Natur im Wad.

Bei gelindem Glühen giebt Mangansuperoxyd bereits einen Theil seines Sauerstoffs aus, während Manganoxyd im Rückstande bleibt; bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff und es bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Proc. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul über.

Wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen Sauerstoff auszugeben, wird der Braunstein zur Darstellung des Sauerstoffs verwendet, doch es

ist das so gewonnene Sauerstoffgas nicht ganz rein, da er nicht ganz reines Mangansuperoxyd ist, sondern meist geringe Mengen kohlensaurer Erden enthält, die beim Glühen ihre Kohlensäure abgeben, welche das Sauerstoffgas verunreinigt.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt er sich in schwefelsaures Manganoxydul, wobei ebenfalls 18 Proc. Sauerstoff entweichen.

In technischer Beziehung besonders wichtig ist aber sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt er sich nämlich in Manganchlorür, während freies Chlor und zwar die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors entweicht: $MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$ oder $MnΘ_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2Θ + 2Cl$. Mit Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt er aus ersterem ebenfalls Chlor: $2NaCl + 2MnO_2 + 2H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + Mn_2S_2O_8 + 2Cl + 4HO$ oder $2NaCl + MnΘ_2 + 2H_2SΘ_4 = Na_2SΘ_4 + MnSΘ_4 + 2H_2Θ + 2Cl$. Aus diesem Grunde wird er auch zur Darstellung des Chlorgases angewendet.

An organische Materien, wie namentlich Zucker, Oxalsäure u. a. giebt das Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure sein zweites Atom Sauerstoff sehr leicht ab, wobei Kohlensäure gebildet wird. Es ist überhaupt ein energisches Oxydationsmittel.

Mangansuperoxyd kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, wird aber im Grossen seiner wichtigen Anwendungen halber bergmännisch gewonnen. Ausser seiner Anwendung in den Laboratorien wird es zur Bereitung des Chlorkalkes, bei der Glasfabrikation und als Farbe auf Porzellan und Glasuren gebraucht.

Der sogenannte Psilomelan ist ein Mineral, welches ebenfalls Mangansuperoxyd enthält. **Psilomelan.**

Mangansäure.

Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
MnO_3	$MnΘ_3$

Verbindungsgewicht = 51·5. Molekulargewicht = 103.

Mangansäure. Diese Formeln entsprechen dem supponirten Anhydride der Mangansäure, welches aber ebenso wenig für sich bekannt ist wie die freie Säure, die nach der älteren Theorie als Mangansäurehydrat bezeichnet, die Formel HO, MnO_3 erhalten müsste, während die neuere Theorie sie als zweibasische Säure auffasst, wo dann ihre empirische Formel $H_2Mn_2O_8$ oder in atomistisch-molekularer Schreibweise $H_2MnΘ_4$ geschrieben wird. Sie ist aber nur in ihren Salzen bekannt, von welchen das wichtigste:

Mangansaures Kalium. **Mangansaures Kalium**: $K_2Mn_2O_8$ oder $2KOMn_2O_6$, oder $K_2MnΘ_4$, schön grün gefärbte Krystalle, von derselben Form wie die des schwefelsauren Kaliums bildet. Dieses Salz entsteht beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Mangansuperoxyd. Die durch diese Operation ent-

standene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf und enthält mangansaures Kalium. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, so erhält man es in den oben beschriebenen grünen Krystallen. Lässt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Roth über. Die Auflösung enthält dann übermangansaures Kalium. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt.

Mineralisches Chamäleon.

Verhalten der mangansauren Salze.

Von den mangansauren Salzen sind die mit Alkalien und mit Baryum und Strontium bekannt. Nur die ersteren sind in Wasser löslich. Sie verpuffen auf Kohle und zerfallen in Lösung, wenn sie nicht überschüssiges Alkali enthalten, an der Luft und ebenso bei der Behandlung mit stärkeren Säuren, in übermangansaures Alkali und Mangansuperoxydhydrat nach der Formelgleichung $3(H_2Mn_2O_8) = 2(HMnO_3) + 2(HMn_2O_8) + 2HO$ oder $3(H_2Mn\Theta_4) = H_2Mn\Theta_3 + 2(HMn\Theta_4) + H_2\Theta$. Durch Kochen der Lösung wird diese Zersetzung beschleunigt, ebenso durch Zusatz von Mineralsäuren. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und organische Substanzen entfärben die grüne Lösung des mangansauren Kaliums, indem sie der Mangansäure Sauerstoff entziehen. Das mangansaure Kalium kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit kann auch die Mangansäure für sich nicht dargestellt werden.

Das mangansaure Kalium wird gegenwärtig zur Darstellung des Sauerstoffgases im grossen Maassstabe benutzt. Man leitet zu diesem Zwecke Wasserdampf über auf etwa 450° erhitztes mangansaures Kalium, wobei sich reichlich Sauerstoffgas entwickelt, während ein Gemenge von Manganoxyd und Kalihydrat zurückbleibt, welches aber durch Ueberleiten von Luft in der Glühhitze wieder revivicirt, d. h. in mangansaures Kalium zurückverwandelt wird.

Uebermangansäure.

HMn_2O_8	$HMn\Theta_4$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 120. Molekulargewicht = 120.

Diese Formeln entsprechen der eigentlichen, in Lösung auch wirklich darstellbaren Uebermangansäure, deren Formel nach der älteren Theorie als Hydrat aufgefasst, $Mn_2O_7 + HO$ geschrieben werden müsste.

Uebermangansäure.

Man erhält die freie Uebermangansäure in wässeriger Lösung, indem man übermangansaures Baryum tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Baryum abscheidet, während die Uebermangansäure im Wasser gelöst bleibt. Ihre Auflösung ist roth gefärbt und sehr leicht zersetzbar; sie zerfällt beim Erwärmen in Mangansuper-

hydroxyd und Sauerstoff: $2\,HMn_2O_8 + 2\,HO = 4(HMnO_3) + 6\,O$ oder $2(HMn\Theta_4) + H_2\Theta = 2(H_2MnΘ_3) + 3\,\Theta$.

Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaures Kalium ein, so erhält man das Anhydrid der Uebermangansäure, Mn_2O_7 oder $Mn_2\Theta_7$, als eine dicke grünlich schwarze, das Licht mit metallischem Glanze reflectirende Flüssigkeit, welche das Wasser begierig anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst; auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Bei 0° zersetzt sie sich langsam, beim Erwärmen auf 65° C. aber detonirt sie.

Die Auflösungen der Uebermangansäure röthen Lackmus nicht, sie zerstören organische Farbstoffe und bräunen die Haut. Sie werden von sehr vielen Materien unter Reduction zersetzt, und sind daher ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Die übermangansauren Salze zeigen folgendes Verhalten: sie sind im trockenen Zustande dunkelroth oder schwarz, verpuffen mit brennbaren Körpern, ähnlich den salpetersauren und chlorsauren Salzen, zum Theil schon durch blosses Reiben, sind ohne Ausnahme in Wasser löslich und zum Theil zerfliesslich. Auch ihre Auflösungen sind roth gefärbt. Sie sind sonach sehr kräftige Oxydationsmittel, und es werden ihre Lösungen durch alle jene Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die mangansauren Salze zersetzen. Uebermangansaure Salze.

Uebermangansaures Kalium: KMn_2O_8 oder KO,Mn_2O_7, oder $KMn\Theta_4$, krystallisirt in langen, dunkelpurpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit $^1/_2$ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpeter schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, die geglühte Masse mit Wasser auskocht, kochend eindampft, das niederfallende Mangansuperoxydhydrat trennt und krystallisiren lässt. Uebermangansaures Kalium

Uebergiesst man übermangansaures Kalium mit Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich ozonisirter Sauerstoff; es ist daher dieses Salz eine Ozonquelle.

Vermischt man die Lösung von übermangansaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd (Kalihydrat), so wird sie grün; es bildet sich mangansaures Kalium, und Sauerstoff wird frei: $2(KMn_2O_8) + 2\,KHO_2 = 2(K_2Mn_2O_8) + 2\,HO + 2\,O$ oder $2(KMn\Theta_4 + 2\,KH\Theta = 2(K_2Mn\Theta_4) + H_2\Theta + \Theta$.

Die Lösung des übermangansauren Kaliums findet in der analytischen Chemie: bei der volumetrischen Analyse eine ausgedehnte Anwendung. findet in der volumetrischen Analyse Anwendung.

Haloidsalze des Mangans.

Von diesen geschieht hier nur des Manganchlorürs Erwähnung.

Chlormangan. Manganchlorür: $MnCl$ oder $MnCl_2$. Wasserfrei eine hellbräunliche, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfliesslich Chlormangan.

ist, und deren rosenrothe Lösung beim Abdampfen blassrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan, $MnCl + 4\ aq.$ oder $MnCl_2 + 4\ H_2\Theta$, absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure. Dasselbe wird als Desinfectionsmittel für Abtrittgruben u. s. w. vielfach benutzt.

Verbindungen des Mangans mit Schwefel.

Es sind zwei Schwefelungsstufen des Mangans bekannt: nämlich:

MnS oder MnS = Einfach-Schwefelmangan.

MnS_2 oder MnS_2 = Zweifach-Schwefelmangan.

Einfach-Schwefelmangan.

Einfach-Schwefelmangan erhält man durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch Schwefelammonium, in Gestalt eines fleischrothen Niederschlags. Es findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkelstahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz. Kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlendampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden.

Zweifach-Schwefelmangan.

Zweifach-Schwefelmangan findet sich im Mineralreiche als Hauerit.

Das Mangan ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, ferner der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen, in welch letzteren es aber in verhältnissmässig geringen Mengen vorzukommen pflegt. Es ist ein ziemlich constanter Begleiter des Eisens.

E i s e n.

Symb. Fe. Verbindungsgewicht = 28. Atomgewicht Fe'' = 56. Specif. Gewicht 7·8439.

Eigenschaften des chemisch reinen Eisens.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen schuppig-muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweissen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerstschmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur. Reines Eisen ist fähig, sein $4\frac{1}{2}$faches Volumen Kohlenoxydgas bei Dunkelrothgluth zu absorbiren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Eine weitere Eigenthümlichkeit desselben ist, dass es vom Magnete angezogen wird, d. h. magnetisch ist.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet, auch in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser direct nicht, wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst; dagegen ist es in concentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch verschiedene Umstände kann es seine Löslichkeit in Säuren, namentlich in Salpetersäure, verlieren; man nennt diesen Zustand Passivität des Eisens.

Das Eisen findet bekanntlich eine höchst ausgedehnte Anwendung und wird im Grossen hüttenmännisch gewonnen. So gewonnen stellt es das zu den verschiedenen Anwendungen dienende gewöhnliche Eisen dar. Dieses aber ist keineswegs reines Eisen, sondern enthält geringe Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium, Schwefel und Phosphor, durch welche Beimengungen seine Eigenschaften je nach ihrer Menge sehr wesentlich modificirt werden. Namentlich gilt dies aber vom Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium. Je nach der Menge dieser Beimengungen führt das gewöhnliche Eisen die Bezeichnungen: Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl.

1. Guss- oder Roheisen. Dasselbe enthält 3·1 bis 5·2 Procent Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt, ausserdem veränderliche kleine Mengen von Silicium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Mangan und Schwefel, auch wohl Aluminium. Roheisen.

Das Gusseisen ist viel leichter schmelzbar wie die übrigen Eisensorten und namentlich wie das chemisch reine Eisen (daher seine Anwendung in Eisengiessereien zu Gusswaaren), ist aber spröde, nicht schmiedebar und lässt sich auch nicht schweissen. In der Rothgluth wird es weich und lässt sich dann sägen. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung eines übelriechenden, kohlehaltigen Wasserstoffgases auf, während Kohle, Phosphor- und Arseneisen und Kieselsäure zurückbleiben. In Salzsäure löst es sich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der Siliciumoxyd enthält. Auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich mit Zurücklassung seines ganzen Kohlenstoffgehaltes. Die Farbe des Gusseisens ist verschieden. Man unterscheidet weisses und graues Roheisen. Ersteres, von weisser Farbe und starkem Glanze, heisst Spiegeleisen, wenn der Glanz besonders stark und spiegelnd ist. Es ist sehr hart und spröde. Das graue Roheisen ist schwarz- bis lichtgrau, weniger hart, leicht zu feilen oder zu bohren, aber etwas schwieriger schmelzbar, wie das weisse. Es enthält neben dem chemisch gebundenen Kohlenstoff, Graphit mechanisch beigemengt. Geschmolzenes Gusseisen entwickelt Kohlenoxydgas, Wasserstoff- und Stickstoffgas.

Stabeisen.

2. *Stab-* oder *Schmiedeeisen.* Das Stabeisen ist ein reineres Eisen wie das Roheisen. Es enthält etwa noch $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, nebst Spuren von Silicium und Mangan.

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweissbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist politurfähig, im Bruche lichtgrau und geschmiedet von sehnigem, zackigem Bruche. Vermöge dieses sehnig zackigen Gefüges besitzt es einen hohen Grad von Zähigkeit; es ist das härteste und zugleich zäheste geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich durch oft wiederholte Erschütterungen, wie sie dasselbe als Material zu Kettenbrücken, Locomotiveaxen und Rädern u. dgl. zu erleiden hat, scheint es sein faseriges Gefüge verlieren und ein dem Gusseisen ähnliches körniges annehmen zu können, wodurch es seine Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade einbüsst.

An der Luft zur Rothgluth erhitzt, oxydirt es sich sehr rasch, indem es sich mit einer unter dem Schlage des Hammers abspringenden schwarzen Oxydhaut von Eisenoxyduloxyd (*Hammerschlag*) bedeckt. Glühend in Wasser getaucht, d. h. abgelöscht, wird es nicht härter und lässt sich noch schmieden. Es findet von den Eisensorten wohl die ausgedehnteste Anwendung.

Enthält es eine gewisse, wenngleich geringe Menge Schwefel, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; es heisst dann *rothbrüchig.* Enthält es Phosphor, so lässt es sich zwar glühend verarbeiten und schweissen, bricht aber in der Kälte schon beim Biegen (*kaltbrüchig*). Ein gewisser Gehalt an Silicium macht es *faulbrüchig,* d. h. macht es hart und spröde.

Das Stabeisen erweicht in der Rothglühhitze sehr bedeutend und lässt sich dann zu sehr feinem Draht ausziehen; mit Kohle geschmolzen verwandelt es sich in Roheisen.

Stahl.

3. *Stahl.* Der Stahl ist eine Eisensorte, welche mehr Kohlenstoff wie das Stabeisen, aber weniger wie das Roheisen enthält. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 1 Proc. Ausserdem enthält er Stickstoff und nicht selten Spuren von Silicium, Aluminium und Mangan. Er besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges, aber durchaus nicht sehnig-faseriges Gefüge, ist im höchsten Grade politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Wird er zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so wird er sehr hart, spröde und zugleich elastisch, er wird zu sogenanntem *gehärteten Stahl.* Der gehärtete Stahl verliert aber seine Härte wieder, wenn man ihn zum Glühen erhitzt und dann *langsam* abkühlen lässt. Dieses Verfahren nennt man das *Anlassen* des Stahls. Dieses Anlassen wird mit dem Stahl gewöhnlich vorgenommen, um ihm einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Beim Erhitzen verändert der Stahl seine Farbe. Bei 215°C. an der Luft erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb,

purpurfarben, bei 282° C. violett, dann dunkelblau, endlich hellblau. Da diese verschiedenen Farben bestimmten Temperaturen entsprechen, so zeigen sie beim Anlassen des gehärteten Stahls den Grad seiner Erweichung an; es giebt demnach die Farbe den Anhaltspunkt für den Grad des Anlassens des Stahls, welchen derselbe zu bestimmten Anwendungen, zu Messern, Sägen, Uhrfedern u. s. w. erfordert.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des Kohlenstoffs in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth schmiedebar und in Weissgluth schweissbar, schmilzt leichter als Stabeisen, aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Arten desselben.

Die wichtigsten Stahlsorten sind der Rohstahl, Cämentstahl oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welch letzterer die Eigenschaft besitzt, auf der Oberfläche, mit Säuren geätzt, verschiedenartig gefärbte Adern (die Damascirung) zu zeigen. Eine Varietät des Damascenerstahls ist der indische Wootz.

Obgleich man über die Art, in welcher der Kohlenstoff in den verschiedenen Eisensorten vorkommt, noch nicht ganz im Klaren ist, so ist doch so viel gewiss, dass er zum Theile wenigstens in chemischer Verbindung als Kohlenstoffeisen vorhanden ist; dass die verschiedenen Eigenschaften der Eisensorten ganz wesentlich von ihrem Kohlenstoffgehalte abhängig sind, ergiebt sich daraus, dass wir, je nachdem wir ihnen Kohlenstoff zuführen oder entziehen, sie willkürlich ineinander verwandeln können. Neuere Untersuchungen haben es übrigens mindestens wahrscheinlich gemacht, dass auch der Stickstoff bei der Stahlbildung eine bestimmte Rolle spiele; worin aber diese Rolle besteht, ist trotz zahlreicher Versuche und eingehender Discussionen noch nicht genügend festgestellt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Eisen gegen Wasserstoffgas und gegen Kohlenoxydgas; es vermag nämlich diese Gase zu absorbiren und lässt sie, wenn stark erhitzt, wieder entweichen; namentlich ist erhitztes Gusseisen für Kohlenoxydgas durchdringlich, und hieraus erklärt sich wohl die Schädlichkeit gusseiserner Oefen.

Vorkommen des Eisens.

Vorkommen des Eisens. Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen in den Meteorsteinen, oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen, und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im Reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeleisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt, Wasserstoff und Spuren von Stickstoff, die andere, seltenere Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silicaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder von sehr zurücktretendem Eisengehalt. Geringe Mengen

von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind ferner im Glimmerschiefer und Cerit gefunden. Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur ausserordentlich verbreitet und bildet im Mineralreiche, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grosse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung Eisenerze zusammenzufassen pflegt; gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letzteren bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigenthümliche rothe Farbstoff: das Blutroth, Eisen als wesentlichen Bestandtheil, ebenso der grüne Farbstoff der Blätter: das Blattgrün.

Darstellung und Gewinnung des Eisens.

Darstellung und Gewinnung des chemisch reinen Eisens,

Chemisch reines Eisen erhält man durch heftiges Glühen eines Gemenges von zerschnittenem feinen Eisendraht und reinem Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd oder Magneteisenstein und Glaspulver. Das Erhitzen muss in einem verschlossenen und verkitteten Tiegel bis zur stärksten Weissgluth fortgesetzt werden. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds oder Oxydoxyduls verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Stabeisens (des Eisendrahts), während das überschüssige Oxyd vom schmelzenden Glase aufgenommen wird. Auch durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas in mässiger Hitze erhält man chemisch reines Eisen, als schwarzes Pulver, welches aber in dieser feinen Vertheilung einen sogenannten Pyrophor darstellt und beim Zutritt der Luft sich sogleich entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt. Durch Erhitzen von Eisenchlorür in einer Glasröhre, durch welche man trockenes Wasserstoffgas leitet, erhält man chemisch reines Eisen in Gestalt eines die Glaswände überziehenden glänzenden Metallspiegels. Das auf elektrolytischem Wege aus einer mit Salmiak vermischten Eisenoxydullösung abgeschiedene Eisen ist kein chemisch-reines Eisen, sondern enthält Stickstoff.

Das Eisen, so wie es gewöhnlich verarbeitet wird und zu den so ausserordentlich zahlreichen Anwendungen dient, wird im Grossen durch einen ziemlich complicirten Hüttenprocess gewonnen. Die wesentlichsten Momente dieses Processes sind folgende:

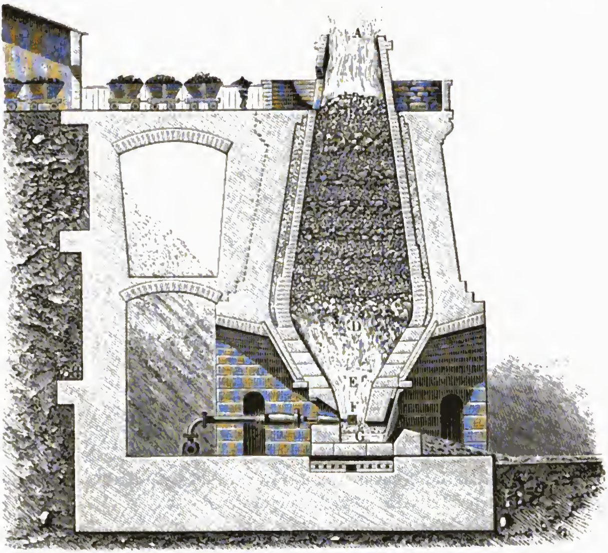
des Gusseisens

Die das Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem, das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flussmitteln, wie Kalkstein, Quarz u. dgl.) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hohöfen, in stärkster Weissglühhitze reducirt. Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen ist das Roh- oder Gusseisen. Die erdigen Beimengungen ver-

einigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Theile des Hohofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit auslaufen gelassen.

Der Hohofen (Fig. 175) besitzt die Gestalt zweier an ihrer Basis vereinigten Kegel, hat eine durchschnittliche Höhe von 14 Metern und an der weitesten

Fig. 175.



Stelle einen Durchmesser von 4 bis 6 Metern. Er ist aus feuerfesten Backsteinen und Sandstein, wo möglich an einer Böschung in unmittelbarer Nähe der Erzlagerstätten und mit diesen durch ein Schienengeleise in Verbindung, aufgeführt, so dass die Beschickung bequem von oben eingefüllt werden kann. An seinem unteren Ende ist der Ofen geschlossen und hier münden die Düsen *F* der Gebläse, durch welche die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft eingetrieben wird. Die Beschickung, abwechselnd Schichten von Erz und Zuschlag und Brennmaterial (Holzkohle oder Cokes), wird durch die obere Oeffnung *B* (Gicht) eingeworfen und sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung zugeführt. Das reducirte und geschmolzene Eisen und die gebildete Schlacke sammeln sich am untersten Theile des Ofens (Heerd) zwei Schichten bildend, von denen die obere leichtere: die geschmolzene Schlacke, auf einer geneigten Ebene aus einer oberen Oeffnung des Heerdes nach aussen abfliesst, während die untere Schichte: das geschmolzene Gusseisen, von Zeit zu Zeit aus einer besonderen Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen wird. Die wichtigsten chemischen Phasen des Hohofenbetriebes sind nachstehende: Die

in den unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur am höchsten, durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure, wird durch die glühenden Kohlenschichten des mittleren Theiles des Ofens (Schacht) *C* streichend zu Kohlenoxyd reducirt; weiter oben, wo sich der Ofen wieder verengt und die Temperatur jene der dunkeln Rothgluth ist, wird das Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd zu schwammigem, metallischem Eisen reducirt. Da aber die Temperatur hier nicht hoch genug ist, um das reducirte Eisen zu schmelzen, so sinkt es mit dem Zuschlag in die heisseren Theile des Ofens (*D*) herab, nimmt hier Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Gusseisen, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig aber entsteht aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke (Aluminium- und Calcium-Silicate), welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. In dem heissesten Theile des Ofens, in *E*, reducirt das geschmolzene Metall etwas Silicium aus der Schlacke und verbindet sich damit. Die durch die Gicht entweichenden Verbrennungsgase liess man früher oben herausbrennen, gegenwärtig aber leitet man sie vielfach in ein Röhrensystem ab, und benutzt sie zum Vorwärmen der Gebläseluft. Ein Hohofen ist in der Regel mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe und letzterer wird erst, wenn Reparaturen nöthig werden, eingestellt. Bezüglich der Details des Hohofenbetriebes sind die Lehrbücher der Metallurgie und Technologie zu Rathe zu ziehen.

des Stabeisens. Die Umwandlung des Gusseisens in Stabeisen geschieht durch den sogenannten Frischprocess, der in einer theilweisen Oxydation des im Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffs besteht und wobei andere Beimengungen des Gusseisens, namentlich Silicium und Phosphor, sich ebenfalls oxydiren und in die Schlacke gehen. Letztere, die Frischschlacke, besteht im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul. Diese Oxydation: das Frischen, geschieht entweder durch Schmelzen auf eigens construirten Heerden, den Frischheerden, bei durch Gebläse vermitteltem fortwährenden Luftzutritt, oder in eigenthümlichen Flammöfen, den Puddlingsöfen, oder endlich durch das Bessemern (Windfrischen) durch Einleiten von comprimirter Luft in geschmolzenes Gusseisen. Je mehr sich das Gusseisen bei diesem Verfahren durch Kohlenstoffverlust dem Stabeisen nähert, d. h reiner wird, desto mehr geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröcklichen über, bei erfolgtem Uebergang schweisst es zusammen und wird dann unter dem Hammer zu Stäben etc. ausgereckt.

Bereitung des Stahls. Der Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen jenem des Stab- und jenem des Gusseisens mitten inne liegt, wird nach verschiedenen Methoden dargestellt, die aber alle auf zwei Grundprincipien zurückführen, indem man entweder dem Gusseisen durch Glühen mit Luft einen Theil seines Kohlenstoffs entzieht (Rohstahl), oder aber indem man dem Stabeisen durch viele Tage währendes Glühen desselben mit Holzkohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen Kohlenstoff zuführt (Cämentstahl, Brennstahl). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Stahl wird, um ihn gleichförmiger zu machen, raffinirt, d. h. er wird in viele dünne Stäbe ausgereckt und es werden diese zu Bündeln vereinigt wieder zu einem Stücke zusammengeschweisst, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gussstahl). Neuerdings wird Guss-

stahl auch durch das sogenannte Bessemer'sche Verfahren in grossen Quantitäten fabricirt. Durch geschmolzenes Gusseisen, welches sich in einem grossen birnförmigen, aus Thon und Schmiedeeisen verfertigten Gefässe befindet, wird comprimirte Luft eingeblasen, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxydirt werden und sich Stabeisen bildet, und sodann so viel weisses Roheisen (Spiegeleisen) hinzugefügt, als nöthig ist, um den Kohlenstoffgehalt auf jenen des Stahls zu bringen. Der geschmolzene Stahl wird dann sofort in Formen gegossen. Auf diese Weise lassen sich 6000 Kilo Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln. Der Bessemerstahl wird zu Locomotivaxen, Eisenbahnschienen, Dampfkesseln und zu vielen anderen Zwecken verwendet, und scheint noch eine grosse Zukunft zu haben.

Unter dem Namen *Limatura ferri* oder *Ferrum pulveratum* wird in der Medicin ein Präparat als Heilmittel angewandt, welches früher durch Verwandlung von Eisenfeile in ein sehr feines Pulver, auf mechanischem Wege dargestellt wurde. Eine zweckmässigere Methode der Darstellung des *Ferrum pulveratum* für medicinische Anwendung besteht in der Reduction des oxalsauren Eisenoxyduls in einem Strom von Wasserstoffgas. Das getrocknete Salz wird in einem Glasrohre zum Glühen erhitzt, während durch selbes getrocknetes Wasserstoffgas streicht. Das so erhaltene Eisenpulver muss, bevor man es ausschüttet, vollkommen erkaltet sein, da es sich sonst von selbst an der Luft entzündet. Auch durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittelst Wasserstoff wird es gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

Limatura ferri.

Bereitung des Ferrum pulveratum der Pharmacie.

Geschichtliches. Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Moses spricht von eisernen Waffen und wie aus einer Stelle im Homer hervorzugehen scheint, wäre auch das Meteoreisen seinen Zeitgenossen bereits bekannt gewesen.

Geschichtliches.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man kennt bisher vier Oxydationsstufen des Eisens. Nämlich:

			Eisen		Sauerstoff				
$Fe\,O$ oder $Fe\,\Theta$	=	Eisenoxydul	28	:	8	oder	56	:	16
Fe_2O_3 „ $Fe_2\Theta_3$	=	Eisenoxyd	56	:	24	„	112	:	48
Fe_3O_4 „ $Fe_3\Theta_4$	=	Eisenoxyduloxyd . .	84	:	32	„	168	:	64
$Fe\,O_3$ „ $Fe\,\Theta_3$	=	Eisensäure	28	:	24	„	56	:	48

Eisenoxydul.

$Fe\,O$	$Fe\,\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 36. Molekulargewicht = 72.

Eisenoxydul ist für sich im isolirten Zustande nicht bekannt, wohl aber als:

Eisenoxydul.

Eisen-oxydul-hydroxyd.

Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat: $FeHO_2$ oder FeO,HO, oder $FeH_2\Theta_2$ oder $\left.\begin{matrix} Fe'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$. Man erhält es beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit ausgekochter Kalilauge, bei abgehaltener Luft, in Gestalt weisser Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Eisenoxydhydroxyd verwandeln, braunroth werden. Durch unterchlorigsaure Alkalien wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd. Auch durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volumina Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd wurde es dargestellt.

Die hervorragendste Eigenschaft des Eisenoxyduls und seines Hydrats ist demnach sein hoher Grad von Oxydationsfähigkeit, wodurch es sowie auch seine Verbindungen zu einem sehr kräftigen Reductionsmittel wird.

Eisenoxydulsalze. Monatome Eisensalze.

Eisenoxydulsalze.

Das Eisenhydroxydul ist eine starke Salzbase und vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen. Dieselben sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen, d. h. mit Krystallwasser, blass grün. Ihre Lösungen erscheinen nur im concentrirten Zustande ebenso gefärbt und besitzen zuerst einen süsslichen, dann einen dintenhaft zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich ebensowohl in Lösung, wie im festen Zustande unter Sauerstoffaufnahme allmählich in Oxydsalze und sind überhaupt kräftige Reductionsmittel, indem ihre Oxydation nicht allein durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch auf Kosten des Sauerstoffs sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie der unterchlorigen Säure, der Salpetersäure, des Silber-, Gold- und Palladiumoxyds, erfolgt. Ist bei der Oxydation der Eisenoxydulsalze keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes basisches Salz nieder. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Der Rückstand ist entweder Eisenoxyd, oder Oxyduloxyd. Alkalien fällen weisses Eisenoxydulhydrat, Kaliumeisencyanür erzeugt einen weissen, sich bald bläuenden Niederschlag. Manche Eisenoxydulsalze finden sich in der Natur als Mineralien und als Bestandtheil gewisser Mineralwässer. Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Eisenoxydul kommt in der Natur als Spatheisenstein vor.

Kohlensaures Eisenoxydul: $Fe_2C_2O_6$ oder $2FeO,C_2O_4$ oder $Fe\mathrm{C}\Theta_3$. Findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spatheisenstein bekannte Mineral. Dieser krystallisirt in Rhomboëdern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune

Farbe. Eine kugelige traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spatheisensteinen ist das Eisenoxydul zuweilen theilweise durch Manganoxydul, Kalk- oder Bittererde ersetzt. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz. Sphärosiderit.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali erhalten, stellt das kohlensaure Eisenoxydul einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenoxydhydrat verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrothe übergeht.

Das ***Ferrum carbonicum oxydulatum*** oder ***Ferrum carbonicum*** der Pharmacie ist ein Präparat, welches im Wesentlichen kohlensaures Eisenoxydul ist, dargestellt durch Fällung, aber unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, durch die der Zutritt der Luft und eine höhere Oxydation verhindert werden kann. Demungeachtet ist es gewöhnlich schon etwas oxydhaltig. Ein gelungenes Präparat ist ein grünweisses bis dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft allmählich in Eisenoxydhydrat übergeht; schneller geht diese Umwandlung noch vor sich, wenn das Präparat nicht gut getrocknet worden war. Im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es aber durch die Umhüllung mit gebildetem Syrup haltbarer. Ferrum carbonicum der Pharmacie.

Bei Ausschluss der Luft geglüht, hinterlässt das kohlensaure Eisenoxydul magnetisches Eisenoxyduloxyd, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefässen sich von selbst an der Luft entzündet.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. In dieser Verbindung ist es ein Bestandtheil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben u. a. m. zählen. In Folge der Zersetzung, welche es auch hier bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet und die mit der oben erwähnten übereinstimmt, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisenoxydhydrat. Doppeltkohlensaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, namentlich der sogenannten Stahlquellen.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol. Grüner Vitriol: $Fe_2S_2O_8 + 14$ aq., oder $2FeO,S_2O_6 + 14$ aq. oder $Fe''SO_4 + 7H_2O$. Blass-blaugrüne, klare Krystalle des klinorhombischen Systems. Beim Erhitzen verlieren dieselben leicht 12 Verbindungsgewichte oder 6 Mol. Krystallwasser, die zwei letzten, oder das 7. Mol. aber erst bei 300° C. Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salz. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter theilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser-Schwefelsäure (vergl. S. 181) beruht. In Wasser ist er mit blassgrünlicher Farbe leicht löslich. Lässt man die Auflösung an der Luft stehen, Schwefelsaures Eisenoxydul.

so findet eine theilweise Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Theil, die Lösung gelb färbend, gelöst bleibt, zum Theil aber, als basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist er ein kräftiges, nicht selten in Anwendung gezogenes Reductionsmittel. Er absorbirt Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung.

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von + 80° C. aus seinen Auflösungen krystallisiren lässt, so enthalten die sich ausscheidenden Krystalle nur 8 Verbindungsgewichte oder 4 Mol. Krystallwasser.

Vorkommen und Darstellung. Findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxydation von Eisenkiesen (Schwefeleisen) entstanden, in der Natur auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers.

Er wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas:

$$Fe_2 + H_2S_2O_8 = Fe_2S_2O_8 + 2H,$$

oder:

$$Fe + H_2S\Theta_4 = FeS\Theta_4 + 2H,$$

in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$2FeS + H_2S_2O_8 = Fe_2S_2O_8 + 2HS,$$

oder:

$$FeS + H_2S\Theta_4 = FeS\Theta_4 + H_2S.$$

Man gewinnt ihn daher in chemischen Laboratorien, als Nebenproduct bei der Schwefelwasserstoffgasbereitung, in nicht unerheblicher Menge.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, als Desinfectionsmittel, in der Pharmacie u. s. w. wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material dazu sind gewisse im Mineralreiche vorkommende Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche man Schwefelkiese nennt. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. beim blossen Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft: durch Rösten, schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Auslaugen, d. h. Behandlung mit Wasser, ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Der käufliche ist durch einen Gehalt an basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt und deshalb meist von gelbbrauner Farbe. Durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Oxyd in Oxydul übergeführt wird, wird er gereinigt.

Phosphorsaures Eisenoxydul. **Phosphorsaures Eisenoxydul.** Durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit phosphorsaurem Natron erhält man einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird, indem er in Oxyduloxydsalz verwandelt wird.

Phosphorsaures Eisenoxydul ist auch das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral. Ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Arsensaures Eisenoxydul. **Arsensaures Eisenoxydul** kommt im Mineralreich als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen tesseralen Krystallen vor, die als

eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd betrachtet werden können.

Kieselsaures Eisenoxydul.

Kieselsaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayalits; es macht ferner den Hauptbestandtheil der sogenannten Frischschlacke (vergl. S. 556) aus. Ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte.

Eisenoxyd.

Fe_2O_3	$Fe_2Θ_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 80. Molekulargewicht = 160.

Eisenoxyd.

Die äusseren Eigenschaften des Eisenoxyds zeigen, in verschiedenen Modificationen desselben, einige Verschiedenheiten, und wir müssen daher vor Allem erwähnen, dass es in der Natur sehr rein als Eisenglanz und Rotheisenstein vorkommt, aber auch künstlich, und zwar amorph oder krystallisirt, dargestellt werden kann.

Eisenglanz.

1. Der Eisenglanz kommt häufig in wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vor, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlich rother Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschrothen bis röthlichbraunen Strich und lässt sich ziemlich leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4·8 bis 5·3. Eine, dünne Blättchen oder derbe feinblättrige Massen bildende Varietät heisst Eisenglimmer.

Rotheisenstein.

2. Rotheisenstein. Dieses Mineral bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge und dunkelrother, auch wohl stahlgrauer Farbe. Ist minder hart als der Eisenglanz, giebt rothen Strich und lässt sich ebenfalls zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4·7. Varietäten davon sind der Rotheisenrahm und der Rotheisenocker.

3. Amorphes, künstlich dargestelltes Eisenoxyd. Amorphes, feines braunrothes Pulver. Es führt auch wohl den Namen Colcothar oder *Caput mortuum*.

Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis.

Das Eisenoxyd verändert sich beim Glühen nicht, ist unlöslich in Wasser und nur schwierig löslich in Säuren. Es ist eine Salzbasis und vereinigt sich mit Säuren zu den wohlcharakterisirten Eisenoxydsalzen.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Kommt, wie bereits oben bemerkt, im Mineralreiche sehr rein vor und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz eine eigenthümliche Gebirgsart Brasiliens: den Itabirit, und findet sich auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde, in mehr oder minder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch der Eisen-

glimmer bildet eine eigenthümliche Felsart Brasiliens: den Eisenglimmerschiefer, und ist überhaupt sehr verbreitet. Dasselbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen im älteren Gebirge vorkommt.

Künstlich wird Eisenoxyd erhalten und zwar als amorphes rothbraunes Pulver, durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt: $2\,Fe_2S_2O_8 = 2\,Fe_2O_3 + S_2O_6 + S_2O_4$ oder $2\,FeS\Theta_4 = Fe_2\Theta_3 + S\Theta_3 + S\Theta_2$; auch durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Krystallisirt, und zwar in ähnlichen Formen wie die des Eisenglanzes, erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten schwefelsauren Natrons, sowie wenn man bei heller Rothgluth über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedrigerer Temperatur wird dabei blätteriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Das amorphe Eisenoxyd wird unter dem Namen Englischroth als Farbe und als Polirpulver angewandt; das natürlich vorkommende dient zur Eisengewinnung und gehört zu den geschätztesten Eisenerzen.

Eisenoxydhydrat.

Mit Wasser verbindet sich das Eisenoxyd zu einem Hydroxyde, dem **Eisenhydroxyd.** Eisenoxydhydrat: $Fe_2H_3O_6$ oder $Fe_2O_3, 3\,HO$ oder $\overset{'''}{Fe}_2 H_6 \Theta_6 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}_2 \\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$. Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Eisenoxydhydrat ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem muscheligen Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Eisenoxydhydrat von übrigens anomaler Zusammensetzung findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend, und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenocker sowie das Nadeleisenerz (Göthit) und der Gelbeisenstein gehören hierher.

Brauneisenstein.

Der Rost ist Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydhydrat ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende, etwas ammoniakhaltig ist. Das Rosten des Eisens ist daher eine an feuchter Luft stattfindende Oxydation desselben.

Lösliches Eisenoxyd.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von essigsaurem Eisenoxyd in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vergl. S. 316), so diffundiren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Fig. 140) bleibt in Wasser lösliches Eisenoxyd als eine blutrothe klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen, und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertiges Eisenoxydhydrat ausscheidet.

Das durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat: *Ferrum oxydatum hydraticum*: ist ein sehr wichtiges Antidot oder Gegengift bei Arsenikvergiftungen, indem es sich mit der arsenigen Säure leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch die letztere unschädlich gemacht wird, insoweit sie nicht bereits resorbirt ist.

Das Eisenoxydhydrat ist das sicherste Gegengift bei Arsenikvergiftungen.

Eisenoxydsalze. Diatome Eisensalze.

Theoretische Betrachtungen über Eisenoxydsalze.

Theoretische Betrachtungen. Bei den Metallen, welche wie Aluminium, Mangan, Eisen und Chrom, basische Oxyde der allgemeinen Formel R_2O_3, sogenannte Sesquioxyde liefern, zeigen sich in der Zusammensetzung der Salze dieser Oxyde eigenthümliche Anomalien, welche in der Ausdrucksweise der älteren, wie der neueren Theorien zu Tage treten. Dies soll nachstehende Betrachtung darthun. Nach der älteren sogenannten dualistischen Theorie sind die Oxysäuren Hydrate, d. h. Verbindungen der sauren Oxyde (Anhydride) mit Wasser, welches basisches Wasser genannt wird, weil es bei der Salzbildung durch Metalloxyde vertreten erscheint. Enthält eine Säure nur 1 Verbindungsgewicht Hydratwasser, so ist sie eine einbasische, und in ihren Salzen tritt an die Stelle dieses einen Verbindungsgewichtes Hydratwasser 1 Verbindungsgewicht eines Metalloxydes; ist sie eine zweibasische Säure, so enthält sie 2 Verbindungsgewichte, ist sie eine dreibasische, so enthält sie 3 Verbindungsgewichte Hydratwasser, von welchen jedes Verbindungsgewicht durch je 1 Verbindungsgewicht eines Metalloxydes vertreten werden kann.

Die Salpetersäure als einbasische Säure erhält nach der dualistischen Schreibweise die Formel HO, NO_5, der Salpeter die Formel KO, NO_5, d. h. er ist Salpetersäure, in welcher das Hydratwasser durch 1 Verbindungsgewicht KO ersetzt ist. Die Schwefelsäure als zweibasische Säure enthält 2 Verbindungsgewichte Hydratwasser, man kann daher ihre Formel nach der älteren Theorie $2HO, S_2O_6$ schreiben; das neutrale schwefelsaure Kali ist dann $2KO, S_2O_6$, das neutrale schwefelsaure Eisenoxydul $2FeO, S_2O_6$ u. s. w. KO, FeO und viele andere proportional zusammengesetzte Metalloxyde, wie NaO, LiO, sind daher *äquivalent* HO, d. h. 1 Verbindungsgewicht dieser Metalloxyde vertritt 1 Verbindungsgewicht Wasser. Würde dies für alle Metalloxyde ohne Unterschied ihrer Zusammensetzung Geltung haben, so müsste die Zusammensetzung des salpetersauren Eisenoxyds nach der älteren Theorie durch die Formel Fe_2O_3, NO_5, jene des schwefelsauren Eisenoxyds oder der schwefelsauren Thonerde durch die Formeln $2Al_2O_3, S_2O_6$ und $2Fe_2O_3, S_2O_6$ ausgedrückt werden. Die Erfahrung aber bestätigt dies nicht; sie ergiebt, dass je 1 Verbindungsgewicht eines sogenannten Sesquioxydes, keineswegs 1 Verbindungsgewicht Wasser äquivalent ist. Die Analyse des normalen salpetersauren Eisenoxyds ergiebt nämlich, dass seine Zusammensetzung durch die dualistische Formel $Fe_2O_3, 3NO_5$ ausgedrückt werden muss. Fe_2O_3 ist demnach nicht äquivalent HO, sondern äquivalent $3HO$. Zur Bildung des sogenannten neutralen salpetersauren Eisenoxyds müssen daher auf 1 Verbindungsgewicht Eisenoxyd 3 Verbindungsgewichte Salpetersäurehydrat mitwirken, und die 3 Verbindungsgewichte Hydratwasser derselben sind im Salze durch 1 Verbindungsgewicht Eisenoxyd ersetzt, wie nachstehende Formelgleichung übersichtlich macht:

$$3(HO, NO_5) + Fe_2O_3 = Fe_2O_3, 3NO_5 + 3HO.$$

Ebenso anomal gestaltet sich das Verhältniss bei den zweibasischen Säuren. Die der wirklichen Zusammensetzung des **neutralen schwefelsauren Eisenoxyds** entsprechende dualistische Formel ist nämlich $2 Fe_2O_3, 3 S_2O_6$, jene der **schwefelsauren Thonerde** $2 Al_2O_3, 3 S_2O_6$, während, wenn bei den Sesquioxyden je 1 Verbindungsgewicht derselben 1 Verbindungsgewicht HO vertreten würde, die Formel des schwefelsauren Eisenoxyds $2 Fe_2O_3, S_2O_6$, sein müsste, was natürlich auch für die schwefelsaure Thonerde gilt. Im schwefelsauren Eisenoxyde sind daher die 6 Verbindungsgewichte Hydratwasser von 3 Verbindungsgewichten Schwefelsäure, durch 2 Verbindungsgewichte Eisenoxyd ersetzt, nach nachstehender Formelgleichung:

$$3(2HO, S_2O_6) + 2 Fe_2O_3 = 2 Fe_2O_3, 3 S_2O_6 + 6 HO$$

und zur Bildung des schwefelsauren Eisenoxydes sind daher **auf 3 Verbindungsgewichte Schwefelsäure 2 Verbindungsgewichte Eisenoxyd** erforderlich. Während demnach FeO: Eisenoxydul, äquivalent ist HO, ist F_2O_3, Eisenoxyd, äquivalent 3 HO, oder 1 Verbindungsgewicht HO ist äquivalent $\frac{1}{3}$ Verbindungsgewicht Eisenoxyd.

Die Anomalie bleibt natürlich dieselbe, nur wird der Ausdruck dafür ein anderer, wenn wir von den dualistischen Formeln absehen und empirische anwenden. Schreiben wir die Formel der Schwefelsäure $H_2S_2O_8$, so wird das schwefelsaure Eisenoxydul $Fe_2S_2O_8$, das schwefelsaure Eisenoxyd dagegen $Fe_4 3 S_2O_8$ geschrieben werden müssen, und es sind dann in ersterem Salze 28 Gewichtstheile Eisen (1 Verbindungsgewicht) äquivalent 1 Gewichtstheil Wasserstoff (1 Verbindungsgewicht); in letzterem dagegen sind 112 Gewichtstheile Eisen (4 Verbindungsgewichte) äquivalent 6 Gewichtstheilen Wasserstoff (6 Verbindungsgewichte), d. h. 4 Verbindungsgewichte Eisen ersetzen im schwefelsauren Eisenoxyde die 6 Verbindungsgewichte Wasser von 3 Verbindungsgewichten Schwefelsäure oder, was dasselbe besagt, Fe (28 Gewichtstheile) in den Eisenoxydulsalzen ist äquivalent 1 Verbindungsgewicht H (1 Gewichtstheil), Fe dagegen in den Eisenoxydsalzen ist äquivalent $1\frac{1}{2}$ Verbindungsgewichten H ($1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen). **Das Eisen im Oxydul und im Oxyd ist demnach nicht gleichwerthig.** Nach der empirischen Formelschreibweise erscheint die Anomalie insofern als eine gewissermaassen fundamentalere, als sie nach der älteren dualistischen Schreibweise, von der Anzahl der mit dem Metalle verbundenen Sauerstoffverbindungsgewichte abhängig erscheint, während sie nun von dem Metalle selbst und seiner verschiedenen Function in verschiedenen Verbindungen abgeleitet werden muss.

Die atomistisch-molekulare Theorie, welche das **Atomgewicht** des Eisens = 56 wegen der Atomwärme annimmt, betrachtet auf Grund der eben entwickelten Verhältnisse das Eisen in den Eisenoxydulsalzen, in dem Eisenoxydulhydroxyd und dem Eisenchlorür etc. als **zweiwerthiges bivalentes** Metall; d. h. Fe'' verbindet sich mit 2 At. Cl, J, Br oder eines anderen **einwerthigen** Elementes und ersetzt 2 At. H, es verbindet sich mit 1 At. eines zweiwerthigen Elementes wie Θ, S und ersetzt 1 At. eines solchen zweiwerthigen Elementes; während in den Eisenoxydsalzen, den entsprechenden Hydroxyden, Chloriden etc. **zwei Atome** Eisen, gewissermaassen ein **Doppelatom** (112 Gewichtsthle.), **sechswerthig** fungiren, sich mit 6 At. eines einwerthigen Elementes verbinden und 6 At. eines einwerthigen Elementes ersetzen. Um diese verschiedene Werthigkeit des Eisens in den Oxydul- und Oxydsalzen zum Ausdruck zu bringen, bezeichnen einige Chemiker das Eisen als zweiwerthiges Element mit Fe'' = 56 Gewichtstheilen, als sechswerthiges **Doppelatom** dagegen mit $\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}$. Andere Chemiker, welche die Atomgewichte ausschliesslich anwenden, und die älteren Verbindungsgewichte gar nicht mehr berücksich-

tigen, daher die durchstrichenen Symbole für gewöhnlich umgehen und O (= 16) S (= 32) C (= 12) schreiben, bezeichnen das Eisen als zweiwerthiges Atom mit Fe, das Doppelatom als sechswerthig in den Eisenoxydsalzen etc. aber mit Fe. Nach dieser Bezeichnungsweise wird die Formel des schwefelsauren Eisenoxyduls $FeSO_4$, jene des schwefelsauren Eisenoxyds $Fe\,3\,SO_4$ geschrieben. Die atomistisch-molekulare Theorie bezeichnet endlich diejenigen Eisenverbindungen, in welchen das Eisen als zweiwerthiges Atom auftritt, als monatome Eisensalze, oder als Ferrosalze, diejenigen dagegen, in welchen es, wie in den Oxydsalzen, gewissermaassen als sechswerthiges Doppelatom fungirt, als diatome Eisensalze oder Ferridsalze.

Da wir in diesem Werke die älteren Verbindungsgewichte ebenfalls berücksichtigen und daher die durchstrichenen Symbole nicht wohl entbehren können, werden wir für das Eisen als zweiwerthiges Atom das Symbol Fe'' = 56 Gewichtstheilen, und für das Eisen als sechswerthiges Doppelatom das Symbol $\overset{'''}{Fe_2}$ = 112 Gewichtstheilen zur Anwendung bringen, wo dann natürlich Fe ohne Strich 1 Verbindungsgewicht = 28 Gewichtstheile bedeutet.

Alle diese Verhältnisse kehren beim Mangan-, Chromoxyd, der Thonerde wieder; sie machen auch bei diesen Metallen dieselbe Annahme einer verschiedenen Werthigkeit in verschiedenen Verbindungen unabweislich.

Allgemeine Eigenschaften der Eisenoxydsalze.

Die normalen Eisenoxydsalze sind meist farblos, die basischen gelb oder roth gefärbt. Die in Wasser löslichen lösen sich mit charakteristisch rothgelber Farbe auf und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack; sie röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Die normalen Salze des Eisenoxyds zerfallen beim Kochen mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures Salz, welches gelöst bleibt.

Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fällen aus den Eisenoxydsalzen Eisenhydroxyd; Ferrocyankalium erzeugt einen charakteristischen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau; Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag (Dinte). Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit den Eisenoxydsalzen unter Abscheidung von Schwefel, wobei gleichzeitig freie Schwefelsäure und ein Eisenoxydulsalz gebildet werden:

$$Fe_4\,3\,S_2O_8 + 2\,HS = 2(Fe_2S_2O_8) + H_2S_2O_8 + 2\,S,$$

oder: $$\overset{'''}{Fe_2}\,3\,S\Theta_4 + H_2S = 2(Fe''S\Theta_4) + H_2S\Theta_4 + S.$$

Auch durch Zink, Eisen oder schweflige Säure werden die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reducirt.

Die Eisenoxydsalze werden durch Auflösen des Eisenoxydhydrats in Säuren, oder durch höhere Oxydation der Eisenoxydulsalze dargestellt.

Einige davon finden sich in der Natur und sind wichtige Eisenerze.

Die wichtigeren Eisenoxydsalze sind folgende:

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd

Neutrales (normales) schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe_4\,3\,S_2O_8$ oder $2\,Fe_2O_3, 3\,S_2O_6$ oder $\overset{'''}{Fe_2}\,3\,S\Theta_4$. Gelblich weisses, amorphes Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande.

Findet sich in der Natur als Coquimbit.

Findet sich im Mineralreiche als Coquimbit, ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes, oder auch wohl derbes Mineral von violettweisser Farbe.

Man erhält es durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst Salpetersäure.

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe_4\,3S_2O_8, 5Fe_2O_3$ oder $2(\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\,3S\Theta_4), 5Fe_2\Theta_3$. Gelbbraune ockrige, beim Erhitzen braunroth werdende Masse. Kommt mit 6 Verbindungsgewichten Krystallwasser als sogenannter Vitriolocker vor, und setzt sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab. Kommt daher auch in Vitriol- und Alaunfabriken, aus den Laugen sich absetzend, als sogenannter Schmand vor.

Es giebt übrigens noch mehrere basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Schwefelsäure. Eine davon ist das unter dem Namen Fibroferrit bekannte Mineral.

Salpetersaures Eisenoxyd.

Salpetersaures Eisenoxyd: $Fe_4\,6NO_6$ oder $Fe_2O_3, 3NO_5$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\,6N\Theta_3$. Rothbraune, nicht krystallisirbare Masse, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen die Säure verlierend, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Wird durch Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen.

Phosphorsaures Eisenoxyd

Phosphorsaures Eisenoxyd. Mit Phosphorsäure verbindet sich das Eisenoxyd in mehreren Verhältnissen. Alle diese Verbindungen aber sind anomale, auch im Sinne der Werthigkeit des Eisens.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man die Verbindung $Fe_4\,3PO_7 + 9$ aq. oder $2\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\,3(P_2\Theta_7) + 9H_2\Theta$. Dieselbe stellt ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, in Ammoniak und in phosphorsaurem Natron, indem sich in letzterem Falle Doppelsalze bilden. In Essigsäure ist es unlöslich.

Findet sich in der Natur als Raseneisenstein, Grüneisenstein und in anderen Mineralien.

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches durch Fällung von Eisenchlorid mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron erhalten wird, ist durch die Formel $Fe_2PO_8 + 4$ aq. oder $\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\,2(P\Theta_4) + 4H_2\Theta$ ausgedrückt. Gelblichweisser, flockig gelatinöser Niederschlag, in Essigsäure unlöslich.

Basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und im Karphosiderit.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Arsenigsaures Eisenoxyd entsteht beim Schütteln von Eisenoxydhydrat (frisch gefällt) mit wässeriger arseniger Säure. Dem Eisenoxydhydrat im Aeusseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure.

Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Eisenoxydhydrates als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Arsensaures Eisenoxyd kommt im Mineralreiche als Skorodit: $Fe_2AsO_8 + 4$ aq. oder $Fe_2O_3 . AsO_5$ oder $\overset{III}{Fe_2}\,2(As\Theta_4) + 4\,H_2\Theta$ vor; ausserdem im Pharmakosiderit. Arsensaures Eisenoxyd.

Kieselsaures Eisenoxyd ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien: des Eisensinters, des Gelbeisensteins, des Hisingerits, Anthosiderits, Chamoisits, Bohnerzes, Stilpnomelans u. a. m. Kieselsaures Eisenoxyd.

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Eisenoxyd-Doppelsalze.

Die Eisenoxydsalze bilden mit anderen Salzen häufig Doppelsalze, die zuweilen das merkwürdige Verhalten zeigen, dass in ihnen die Eigenschaften des Eisenoxyds so verdeckt oder maskirt sind, dass selbes durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die wichtigsten dieser Doppelsalze sind folgende: Eisenoxyd-Doppelsalze.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium. Eisenalaun: $K_2S_2O_8 . Fe_4\,3S_2O_8 + 48$ aq. oder. $2(KO), S_2O_6\,2(Fe_2O_3), 3\,S_2O_6 + 48$ aq. oder $K_2S\Theta_4, \overset{III}{Fe_2}\,3\,S\Theta_4 + 24\,H_2\Theta$. Dieses Salz, dessen schon bei dem Alaun Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octaëder, von derselben Form wie die des Alauns. In Wasser löslich, aber sich schon bei einer Temperatur von 30° C. selbst in Auflösung zersetzend. Eisenalaun.

Wird durch Krystallisation aus den gemengten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali erhalten. Auch ein Ammoniak-Eisenalaun kann dargestellt werden.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron. $Fe_4\,3\,PO_7 . 2\,Na_2PO_7 + 7$ aq. oder $2\,\overset{III}{Fe_2}\,3\,P_2\Theta_7 . 2(Na_4P_2\Theta_7) + 7\,H_2\Theta$ wird durch Kochen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron, und Fällen des Filtrats durch Weingeist erhalten. Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.

Dieses Salz ist leicht löslich; die Lösung ist farblos, wird durch die gewöhnlichen Fällungsmittel des Eisenoxyds nicht gefällt, und besitzt nicht den widerlich eisenhaften Geschmack der übrigen Eisensalze.

Seine Auflösung, durch Lösen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in einer wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem Natron dargestellt, wird als Arzneimittel angewendet.

Eisenoxyduloxyd.

Fe_3O_4 oder Fe_2O_3, FeO	Fe_3O_4 oder $Fe_2\Theta_3 . Fe\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 116. Molekulargewicht = 232.

Kommt in der Natur als Magneteisenstein vor. Dieser bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze, oder rein eisenschwarze Eisenoxyduloxyd

regelmässige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl krystallinisch-blätterige Massen von muscheligem Bruche. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat ein specifisches Gewicht von 5·09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. Der natürliche Magnet ist dieses Mineral. In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxyduloxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das Eisenoxyduloxyd kann daher nicht als ein eigenthümliches Oxyd betrachtet werden, sondern es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Es bildet ein Hydrat, welches man durch Auflösen von Magneteisenstein in Chlorwasserstoffsäure, und Giessen der erhaltenen Lösung in überschüssiges Ammoniak, in Gestalt eines grünen Niederschlags erhält, der beim Kochen schwarz und körnig wird, und getrocknet eine schwarzbraune, spröde, zu einem dunkelbraunen Pulver zerreibliche, stark magnetische Masse darstellt. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Eisenoxyd.

kommt in der Natur als Magneteisen vor.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoffgase bildet, ist ebenfalls Eisenoxyduloxyd, ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In den Krystallformen des natürlichen Magneteisensteins erhält man es durch Einwirkung von Borsäuredampf auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur, und wenn man bei Rothgluth einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas über Eisenoxydul leitet. Aus einem Gemische von Eisenoxydsalz und Eisenoxydulsalz zu gleichen Molekülen fällt, wenn man die Lösung in Ammoniak giesst, Eisenoxydul-Oxydhydrat nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxyduloxyd zurücklässt.

Glühspahn und Eisenhammerschlag. Aethiops martialis.

Der sogenannte Glühspahn und der Eisenhammerschlag sind Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd von der Formel $6\,FeO, Fe_2O_3$ oder $6\,Fe\Theta, Fe_2\Theta_3$; der *Aethiops martialis* der Pharmacie ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Das natürlich vorkommende Eisenoxyduloxyd: der Magneteisenstein, bildet namentlich in Schweden und Norwegen mächtige Lager, und ist eines der wichtigsten Eisenerze, aus dem man das beste Eisen gewinnt.

Eisensäure.

FeO_3	$Fe\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Beide Formeln entsprechen einem supponirten, aber nicht dargestellten Anhydride.

Eisensäure.

Die Eisensäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie bildet mit Basen Salze, welche aber sehr wenig beständig sind, und unter Freiwerden von Sauerstoff und Eisenoxydhydrat sehr leicht zersetzt werden.

Eisensaures Kalium.

Eisensaures Kalium bildet sich beim Glühen von Eisen mit salpetersaurem Kalium oder Kaliumsuperoxyd; bei der Einwirkung von Chlor auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd; endlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelst Gusseisen den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet.

Stellt eine rothbraune, sehr zerfliessliche Masse dar, die sich in Wasser mit kirschrother Farbe löst, aber schon bei längerem Stehen zersetzt sich die Lösung von selbst, noch schneller erfolgt die Zersetzung durch reducirende Mittel, sowie durch alle organischen Körper, selbst durch Papier.

Um die Bildung von Eisensäure zu demonstriren, eignet sich ganz besonders nachstehendes Verfahren:

Ein inniges Gemenge von 1 Thl. *ferrum limatum* und 2 Thln. Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittelst einer kräftigen Gaslampe stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse vor sich. Man lässt die geschmolzene Masse erkalten und übergiesst sie dann mit Wasser, wobei eine tiefroth violette, fast undurchsichtige Masse von eisensaurem Kalium erhalten wird.

Haloidsalze des Eisens.

Haloidsalze des Eisens.

Mit Chlor verbindet sich das Eisen in zwei Verhältnissen. Die Verbindungen sind dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzt, nämlich:

$$FeCl = Fe''Cl_2 \quad \text{Eisenchlorür,}$$
$$Fe_2Cl_3 = \overset{'''}{Fe_2}Cl_6 \quad \text{Eisenchlorid.}$$

Eisenchlorür.

Eisenchlorür: $FeCl$ oder $Fe''Cl_2$. Weisse Masse oder weisse talkartige Schuppen, in der Rothglühhitze schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig und in glänzenden Blättchen sublimirend. Löst sich leicht in Wasser auf; die Lösung setzt, concentrirt, in der Kälte blassgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür, nach der Formel $FeCl + 4$ aq. oder $Fe''Cl_2 + 4H_2\Theta$ zusammengesetzt, ab. Die Lösung besitzt eine blassgrüne Farbe und verhält sich wie ein Oxydulsalz.

Wasserfrei erhält man es am besten durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium; das wasserhaltige durch Auflösen von Eisen in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen bei Luftabschluss.

Im Eisenchlorür erscheint das Atom des Eisens = 56 Gewichtstheilen, so wie in den Oxydulsalzen, zweiwerthig. Es gehört zu den monatomen Eisensalzen.

Eisenchlorid.

Eisenchlorid: Fe_2Cl_3 oder $\overset{'''}{Fe_2}Cl_6$. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von getrocknetem Chlorgase, in metallglänzenden, eisenschwarzen, irisirenden Krystallblättchen, die über

100° C. erhitzt, sich verflüchtigen und sublimiren. Ist in Wasser mit rothgelber Farbe sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie ein Oxydsalz und setzt, concentrirt, in der Kälte wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel $Fe_2Cl_3 + 12$ aq. oder $\overset{III}{Fe_2}Cl_6 + 12 H_2\Theta$ ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Sehr verdünnte wässerige Eisenchloridlösungen erwärmt, zeigen die Erscheinungen der *Dissociation*; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysirt Salzsäure und colloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Wird Eisenchlorid in Wasserdampf geglüht, so setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und krystallinisches, dem Eisenglimmer gleichendes Eisenoxyd um:

$$Fe_2Cl_3 + 3HO = 3HCl + Fe_2O_3,$$

oder:

$$\overset{III}{Fe_2}Cl_6 + 3H_2\Theta = 6HCl + \overset{III}{Fe_2}\Theta_3.$$

Durch Auflösen von Eisen in Königswasser, oder von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure bildet sich ebenfalls Eisenchlorid, welches nach dem Verdampfen der Lösung entweder in Krystallen, oder als eine grünbraune Masse zurückbleibt und, in Wasser gelöst, den *Liquor ferri sesquichlorati* der Pharmacopöen darstellt.

Liquor ferri sesquichlorati.

Spiritus ferri chlorati aethereus. Flores salis ammoniaci martiales.

Die Auflösung des Eisenchlorids in ätherhaltigem Weingeist wird unter dem Namen *Spiritus ferri chlorati aethereus* oder *Tinctura nervina Bestuscheffii* als Heilmittel angewandt. Der Eisensalmiak (*Flores salis ammoniaci martiales*), ist ein Gemenge von Eisenchlorid und Salmiak.

Eisenjodür.

Eisenjodür: FeJ oder $\overset{II}{Fe}J_2$, ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässerigen Lösung in blassgrünen Krystallen mit Krystallwasser, FeJ + 4 aq. oder $\overset{II}{Fe}J_2 + 4H_2\Theta$, anschiesst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergiesst. Die erhaltene Lösung, mit Milchzucker eingedampft, liefert das unter dem Namen *Ferrum jodatum saccharatum* bekannte pharmaceutische Präparat.

Ferrum jodatum saccharatum.

Eisenjodid.

Eisenjodid: Fe_2J_3 oder $\overset{III}{Fe_2}J_6$, ist nur in Lösung bekannt. Wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Braunrothe, nach Jod riechende Flüssigkeit: der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmacopöen.

Das Verhalten der Brom- und Fluorverbindungen des Eisens, so wie ihre Formeln sind denen der Eisenchlorverbindungen analog.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Auch mit Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen. Zwei davon sind den Oxyden des Eisens proportional. Diese Verbindungen sind:

$Fe\ S = Fe\ S$ Einfach-Schwefeleisen
$Fe_2S_3 = Fe_2S_3$ Anderthalb-Schwefeleisen
$Fe\ S_2 = Fe\ S_2$ Zweifach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen: FeS oder $Fe''S$. Graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirend. Entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt; an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in schwefelsaures Eisenoxydul; bei stärkerem Erhitzen entweicht schwefelige Säure und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen. Man erhält es künstlich: durch directe Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur; durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel; durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel; auf nassem Wege durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Anderthalb-Schwefeleisen.

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe_2S_3 oder $\overset{'''}{Fe_2}S_3$. Es ist im Kupferkies, einem Mineral, enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel Fe_2S_3, CuS oder Fe_2S_3, CuS ausgedrückt wird und welches sonach eine Verbindung von Anderthalb-Schwefeleisen und Schwefelkupfer ist.

Künstlich erhält man es durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° C. erwärmtes Eisen leitet.

Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Zweifach-Schwefeleisen. Schwefelkies.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS_2 oder FeS_2. Dieser Körper gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Es ist nämlich der Eisenkies oder Schwefelkies der Mineralogen. Dieses Mineral krystallisirt in messinggelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass es am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein specifisches Gewicht von 5·0. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es einen Theil seines Schwefels und verwandelt sich in eine Verbindung, dem Eisenoxyduloxyd proportional zusammengesetzt, nämlich: FeS, Fe_2S_3 oder FeS, Fe_2S_3. Die Eigenschaft des Schwefelkieses, beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel auszugeben, benutzt man zur Gewinnung des Schwefels aus diesem Minerale. Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Es ist sonach dimorph.

Strahlkies, eine heteromorphe Varietät des Schwefelkieses.

Der Strahlkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sehr rasch zu verwittern, d. h. sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation von einer sehr bemerkbaren Wärme-

entwickelung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Wegen der Eigenschaft, sich von selbst in Eisenvitriol zu verwandeln, wird er zur fabrikmässigen Gewinnung von Eisenvitriol benutzt. Der so erzeugte Eisenvitriol wird zum Theil zur Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure und Colcothar verwendet.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° C. reichenden Temperatur einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt; auch wohl durch Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Schwefeleisen im Schwefelwasserstoffgasstrome. Es bildet sich auch häufig, wenn die Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit organischen Stoffen durch längere Zeit in Berührung kommen, wobei letztere als Reductionsmittel wirken. Möglicherweise bildet sich der in Steinkohlenlagern so häufig vorkommende Schwefelkies auf diese Weise.

Magnetkies.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der sogenannte Magnetkies oder Leberkies. Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen. Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch.

Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloiden.

Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloiden.

Das Eisen verbindet sich auch mit Kohlenstoff, Phosphor, Silicium, Stickstoff und Selen. Die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Stickstoff sind in den verschiedenen Sorten metallurgisch ausgebrachten Eisens enthalten, und bedingen die Qualität derselben, wie bereits weiter oben erörtert wurde, mehr oder minder wesentlich. Sie sind aber im isolirten Zustande noch sehr wenig gekannt. Stickstoffeisen, Fe_5N oder Fe_5N_2, erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rothgluth, als eine metallische weisse bis graue Masse, welche ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht, in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob eine Wasserstoffverbindung des Eisens existirt, ist noch zweifelhaft.

Legirungen des Eisens.

Legirungen des Eisens.

Das Eisen lässt sich zwar mit den meisten übrigen Metallen zusammenschmelzen, allein diese Legirungen haben kein praktisches Interesse, da sie in der Technik keine Anwendung finden.

Nickel.

Symb. Ni. Verbindungsgewicht = 29. Atomgewicht $\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}} = 58$.
Specif. Gewicht = 8·8.

Eigenschaften.

Das Nickel ist ein Metall von grauweisser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanz, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und ductil; es lässt sich nämlich zu Platten auswalzen und hämmern und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen, und gehört daher zu den schwer schmelzbaren oder strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert, und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwickelung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den seltneren Metallen. Gediegen findet es sich als constanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Von seinen Verbindungen kommen aber einige im Mineralreiche vor. Das noch am häufigsten vorkommende Nickelerz ist der sogenannte Kupfernickel, ein aus einer Verbindung von Nickel und Arsen bestehendes Mineral.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen erhält man Nickel durch Reduction seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver; durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul, oder durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle in Weissglühhitze, im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmässige Gewinnung im Grossen ist ein sehr verwickelter Process, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Nickel wurde 1731 von Cronstedt und Bergmann als eigenthümliches Metall erkannt. Es ist ein Bestandtheil einiger wichtiger Legirungen.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

$$\mathrm{Ni\,O} = \mathrm{Ni}\,\Theta \quad \text{Nickeloxydul}$$
$$\mathrm{Ni_2\,O_3} = \mathrm{Ni_2}\,\Theta_3 \quad \text{Nickeloxyd.}$$

Nickeloxydul.

NiO	$Ni\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 37. Molekulargewicht = 74.

Nickel-oxydul. Grünlich-graues, in Wasser unlösliches, nichtmagnetisches Pulver. oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reducirt.

Wird durch Glühen des Nickeloxydulhydrats oder des kohlensauren Nickeloxyduls bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit schwefelsaurem Kalium.

Nickeloxydulhydrat. **Nickeloxydulhydrat**: $NiHO_2$ oder NiO,HO oder $NiH_2\Theta_2$, durch Fällung eines aufgelösten Nickeloxydulsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blass apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist, und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt.

Nickeloxydulsalze. Nickeloxydulsalze. Die Nickeloxydulsalze und ihre Auflösungen haben eine charakteristische hellgrüne Farbe. Im wasserfreien Zustande sind sie meistens gelb. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus, schmecken herbe metallisch und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Aus den Auflösungen derselben reducirt hineingestelltes Zink metallisches Nickel, auch durch den elektrischen Strom werden sie sehr leicht zersetzt.

Aus ihren Auflösungen fällt Kali Oxydulhydrat, kohlensaures Kali basisch-kohlensaures Nickeloxydul und Oxalsäure oxalsaures Nickeloxydul. Durch Ammoniak werden sie nicht gefällt. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel. Von den Nickeloxydulsalzen kommt nur das arsensaure Nickeloxydul, $Ni_3AsO_8 + 8$ aq. oder $Ni_3 2 As\Theta_4 + 8H_2\Theta$, in der Natur im sogenannten Nickelocker vor.

Besonders erwähnt mag von den Oxydulsalzen werden das

Schwefelsaures Nickel-oxydul. **Schwefelsaure Nickeloxydul**; $Ni_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $2NiO,S_2O_6 + 14$ aq. oder $Ni''S\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässerigen Lösungen anschiesst, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend; durch Erhitzen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. In Wasser leicht löslich. Giftig. Wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen erhalten.

Die Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze. Die Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze und dies ist der Grund, warum sie durch Ammoniak bei Gegenwart freier Säure und bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht gefällt werden.

Nickeloxyd.

Ni_2O_3	$Ni_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 82. Molekulargewicht = 164.

Nickeloxyd.

Schwarzes unlösliches Pulver. Beim Glühen in Oxydul übergehend. In Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas sich zu einem Oxydulsalz lösend. Entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Einfach-Chlornickel entsteht. In wässerigem Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickeloxyd wie ein Superoxyd und bildet keine diatomen Salze, wie es seine Zusammensetzung: die eines Sesquioxydes, erwarten liesse.

Man erhält es durch Erhitzen des salpetersauren Nickeloxyduls, oder des kohlensauren Nickeloxyduls. Als Hydrat erhält man es, durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat, oder durch Behandlung von Nickeloxydul mit unterchlorigsaurem Natrium.

Haloidsalze des Nickels.

Haloidsalze des Nickels. Sie sind dem Oxydul proportional zusammengesetzt und verhalten sich im Allgemeinen wie die Oxydulsalze.

Chlornickel.

Chlornickel: $NiCl$ oder $NiCl_2$. Das Chlornickel bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen; durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Sublimirt ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich beim Concentriren derselben in prismatischen, schön grünen Krystallen als $NiCl + 9$ aq. oder $NiCl_2 + 9H_2\Theta$ ab.

Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Einfach-Schwefelnickel findet sich natürlich als Haarkies.

Einfach-Schwefelnickel, NiS oder NiS, findet sich natürlich als Haarkies (früher, bei den Mineralogen namentlich, auch wohl Gediegen-Nickel, *native Nickel*, geheissen), ein grau- bis weissgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt.

Zweifach-Schwefelnickel ist ein Bestandtheil des Nickelglanzes.

Zweifach-Schwefelnickel, NiS_2 oder NiS_2, ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, und des Nickelantimonglanzes. Beide Schwefelungsstufen des Nickels können auch künstlich dargestellt werden. Einfach-Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag, durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Schwefelammonium.

Nickel und Arsen.

Nickel und Arsen. Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin, Ni_2As oder $NiAs$, Rotharsennickel und Weissarsennickel, $NiAs_2$ oder $NiAs_4$. Der Kupfernickel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls Ni_2As oder $NiAs$.

Nickel und Antimon.

Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel, $NiS_2, NiSb_2$ oder $NiS, NiSb_4$.

Packfong und Argentan.

Legirungen des Nickels. Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch angewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Argentan und Alfenide. Packfong und Neusilber sind Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandtheilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Die Schweizer-Scheidemünzen sind ebenfalls aus einer nickelhaltigen Legirung angefertigt. Diese Legirung enthält Kupfer, Zink, Nickel und Silber. Das Neusilber hat Farbe und Klang des Silbers und wird zu sehr verschiedenen Geräthschaften verarbeitet. Es ist nicht rathsam, dasselbe, wie es wohl geschieht, zu Löffeln und anderen Essgeräthen zu verarbeiten, da die Legirung sich sehr leicht oxydirt, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, und dann sehr giftige Salze entstehen, da die Kupfer-, die Zink- und die Nickelsalze gefährliche Gifte sind. Auch zu den deutschen Reichsscheidemünzen wird Nickel demnächst Anwenduug finden.

Kobalt.

Symb. Co. Verbindungsgewicht = 29·5. Atomgewicht Co'' = 59.
Specif. Gewicht = 8·5.

Eigenschaften.

Das Kobalt ist ein stahlgraues Metall von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; namentlich das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen, und ist ebenso stark magnetisch wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser; beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht zu Oxydulsalz aufgelöst.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz.

Darstellung. **Darstellung.** Wird im Kleinen in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Nickel. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome bei hoher Temperatur erhält man es als schwarzgraues pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle bei Weissglühhitze, und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul dagegen im compacten Zustande.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Kobalt wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben. Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Das Kobalt findet als Metall keinerlei Anwendung.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Es sind vier bekannt, nämlich:

$$\begin{array}{lll} \mathrm{Co\,O} & = \text{Ꞓo}\,\Theta & \text{Kobaltoxydul} \\ \mathrm{Co_2O_3} & = \text{Ꞓo}_2\,\Theta_3 & \text{Kobaltoxyd} \\ \mathrm{Co_3O_4} & = \text{Ꞓo}_3\,\Theta_4 & \text{Kobaltoxyduloxyd} \\ \mathrm{Co_3O_5} & = \text{Ꞓo}_3\,\Theta_5 & \text{unbenannt.} \end{array}$$

Kobaltoxydul.

CoO	$\text{Ꞓo}\,\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 37·5. Molekulargewicht = 75.

Kobaltoxydul. Hellgraugrünes, nichtmagnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, unter Umständen auch wohl in quadratischen Tafeln krystallisirend. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reducirbar. Mit Wasser bildet es ein Hydroxyd: $\mathrm{CoHO_2}$ oder $\mathrm{CoO,HO}$ oder $\text{Ꞓo}\mathrm{H_2}\Theta_2$. Durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kali erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltoxydulsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes Hydroxyd übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrothes Pulver darstellt. Durch Glühen verliert es sein Hydratwasser und geht in reines Kobaltoxydul über. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul bei Abschluss der Luft erhält man Kobaltoxydul. Starke Salzbasis. *Hydroxyd.*

Kobaltoxydulsalze. **Kobaltoxydulsalze.** Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind eigenthümlich roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die Auflösungen derselben sind bis zu bedeutender Verdünnung hell rosenroth. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich, die neutralen röthen Lackmus schwach. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Sie werden durch kaustische Alkalien blau, durch kohlensaure Alkalien pfirsichblüthroth, durch phosphorsaure Alkalien blau gefällt.

Gegen Ammoniak zeigen sie ein eigenthümliches Verhalten. In Auflösungen der Kobaltoxydulsalze, welche freie Säure enthalten, oder denen man Salmiak zugesetzt hat, erzeugt Ammoniak keine Fällung; die rothen ammoniakalischen Lösungen, Ammoniak-Doppelsalze enthaltend, absorbiren aus der Luft Sauerstoff, wobei ihre Farbe zuerst ins Braune und dann ins Dunkelrothe übergeht und enthalten dann eigenthümliche Verbindungen, die man Roseo-, Purpureo-, Luteo- und Xanthokobaltsalze, oder auch wohl Kobaltiaksalze genannt hat, über deren Constitution aber trotz zahlreicher Untersuchungen noch keine Uebereinstimmung erzielt ist. Die Base dieser eigenthümlichen Salze enthält Kobalt und die Elemente des Ammoniaks, keinesfalls aber sind diese Verbindungen als Ammoniak-Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne aufzufassen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie in die Classe der sogenannten Polyaminbasen gehören, deren Erörterung in das Gebiet der organischen Chemie fällt.

Ammoniakalische Kobaltbasen.

Die Kobaltoxydulsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die Kobaltsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die wichtigeren Kobaltoxydulsalze sind:

Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Schwefelsaures Kobaltoxydul: $Co_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $2\,CoO, S_2O_6 + 14$ aq. oder $\text{Co}SO_4 + 7\,H_2O$. Johannisbeerrothe, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen, von schwach stechendem, metallischem Geschmack. Verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenroth, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig.

Durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure zu erhalten.

Findet sich natürlich als Kobaltvitriol.

Salpetersaures Kobaltoxydul.

Salpetersaures Kobaltoxydul: $CoNO_6 + 6$ aq. oder CoO, NO_5 oder $\text{Co}\,2\,NO_3 + 6\,H_2O$. Rothe, an feuchter Luft zerfliessliche prismatische Krystalle, noch unter 100° C. schmelzend und bei fortgesetztem Erhitzen ihr Krystallwasser verlierend. Stärker erhitzt zersetzt es sich, und es bleibt je nach der Temperatur Kobaltoxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande.

Durch Auflösen von Kobaltmetall oder durch Auflösen seiner Oxyde in Salpetersäure darzustellen. Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien als Löthrohrreagens Anwendung.

Phosphorsaures Kobaltoxydul. Kobaltblau.

Phosphorsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandtheil des als Malerfarbe geschätzten Kobaltblaus (auch Thénard's Blau geheissen), welches man durch Vermischen des, aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natron gefällten, phosphorsauren Kobaltoxyduls mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natron gefälltem Thonerdehydrat, Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält.

Arsensaures Kobaltoxydul

Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüthe bekannte Mineral vor. Seine Formel ist $Co_3AsO_8 + 8$ aq. oder $3\,CoO, AsO_5 + 8\,HO$ oder $\text{Co}_3\,2\,AsO_4 + 8\,H_2O$.

Kieselsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandtheil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes blaues Kobaltglas, welches zum Bläuen des Papiers und der Wäsche früher vielfach angewendet wurde, gegenwärtig aber vom künstlichen Ultramarin in dieser Anwendung immer mehr und mehr verdrängt wird. Kieselsaures Kobaltoxydul, Smalte.

In den Kobaltoxydulsalzen ist Co'' wie Fe'' in den Eisenoxydulsalzen zweiwerthig.

Kobaltoxyd.

Co_2O_3	Co_2O_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 83. Molekulargewicht = 166.

Braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Glühen in Oxyduloxyd übergehend. Auch als Hydroxyd $Co_2H_3O_6$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}H_6O_6$ darstellbar. Verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd. Es ist insofern eine schwache Salzbasis, als es sich in der Kälte mit Säuren zu diatomen Kobaltoxydsalzen zu verbinden scheint. In diesen erscheint $\overset{\prime\prime\prime}{Co_2} = 118$ sowie in den Eisenoxydsalzen $\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}$ als sechswerthiges Doppelatom. Bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme aber, werden unter Entwickelung von Sauerstoff Kobaltoxydulsalze gebildet. Von Salzsäure wird es unter Chlorentwickelung aufgelöst. Kobaltoxyd.

Man erhält es durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul; als Hydrat durch Behandlung des Oxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Natron.

Kobaltoxyduloxyd.

Co_3O_4	Co_3O_4
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 120·5. Molekulargewicht = 241.

Schwarzes Pulver, oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Octaëder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, nicht magnetisch, hart und spröde. Kobaltoxyduloxyd.

Wird durch Glühen von oxalsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten. Als gelbes Hydrat soll es durch allmähliche Oxydation des in Wasser vertheilten Oxydulhydrats an der Luft gebildet werden.

Das Oxyd, Co_3O_5, oder Co_3O_5 auch Kobaltsäure genannt, ist, wie es scheint, keine eigentliche Säure, sondern eher ein Superoxyd und nur Das Oxyd Co_3O_5.

in Verbindung mit Kali bekannt. Diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig. Man erhält sie durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kobaltoxyd, oder auf kohlensaures Kobaltoxydul.

Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört.

Haloidsalze des Kobalts. Chlorkobalt.

Haloidsalze des Kobalts. Von diesen erwähnen wir nur das **Chlorkobalt:** CoCl oder $\text{Co}Cl_2$. Wasserfrei eine blaue lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Ist sublimirbar, in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in rothen luftbeständigen Prismen, die Krystallwasser enthalten.

Sympathetische Dinte.

Die Auflösung des Kobaltchlorürs wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Dinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Kobaltchlorür. Auch Kobaltchlorür giebt mit Salmiak und Ammoniak versetzt, und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter der bei den Kobaltoxydulsalzen erwähnten Farbenveränderung eigenthümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

Sein Verhalten ist überhaupt das der Kobaltoxydulsalze.

Man erhält es wasserfrei durch Erhitzen von Kobalt in Chlorgas, oder Abdampfen des wasserhaltigen bis zur Trockne; das wasserhaltige durch Auflösen des Kobalts oder seiner Oxyde in Chlorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kobalts mit Schwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Kobalt in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

$$\begin{aligned} &Co\,S \text{ oder } \text{Co}\,S = \text{Einfach-Schwefelkobalt,}\\ &Co_2S_3 \text{ „ } \text{Co}_2S_3 = \text{Anderthalb-Schwefelkobalt,}\\ &Co\,S_2 \text{ „ } \text{Co}\,S_2 = \text{Zweifach-Schwefelkobalt.} \end{aligned}$$

Einfach-Schwefel-Kobalt.

Einfach-Schwefelkobalt erhält man durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in verdünnten Säuren wenig löslichen Niederschlag.

Anderthalb-Schwefel-Kobalt.

Anderthalb-Schwefelkobalt findet sich in der Natur als Kobaltkies in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen Octaëdern. Auch künstlich darstellbar.

Zweifach-Schwefelkobalt.

Zweifach-Schwefelkobalt ist ein Bestandtheil des Glanzkobalts, eines nach der Formel $CoS_2, CoAs_2$ oder $\text{Ꞓo}S_2, \text{Ꞓo}As_4$ zusammengesetzten krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals, von röthlich silberweisser Farbe.

Kobalt und Arsen.

Kobalt und Arsen. Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt, $CoAs, CoAs_2$ oder $\text{Ꞓo}As_2, \text{Ꞓo}As_4$, das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenikkobaltkies, $CoAs_3\,CoAs_6$ oder $\text{Ꞓo}As_6, \text{Ꞓo}As_{12}$, und es gehört hierher auch der Glanzkobalt.

Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen Zaffer. Es ist arsen- und nickelhaltig.

Das Kobalt liefert keine technisch angewandten Legirungen.

Uran.

Symb. U. Verbindungsgewicht = 60. Atomgewicht $\text{Ʉ}^{II} = 120$.
Specifisches Gewicht 18·33.

Eigenschaften.

Das Uran ist ein sehr hartes, aber etwas schmiedebares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens; es läuft an der Luft gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weissgluth schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grossem Glanze zu Oxyd.

Es gehört zu den seltensten Metallen, gediegen findet es sich in der Natur gar nicht, auch seine Verbindungen sind sehr selten.

Man erhält es am reinsten durch Glühen eines Gemenges von Uranchlorür, Natrium und Chlorkalium.

Die neuere Theorie betrachtet es als zweiwerthiges Metall.

Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt.

Seine Sauerstoffverbindungen sind:

$$UO \text{ oder } \text{Ʉ}\Theta = \text{Uranoxydul},$$
$$U_2O_3 \;\; " \;\; \text{Ʉ}_2\Theta_3 = \text{Uranoxyd}.$$

Uranoxydul und Uranoxydulsalze.

Das Uranoxydul ist ein eisengraues oder auch wohl rothbraunes krystallinisches Pulver, welches eine Salzbasis darstellt, die sich mit Säuren zu den Uranoxydulsalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans in den betreffenden Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün oder grünweiss gefärbt, ihre Auflösungen sind grün und verwandeln sich an der Luft in Oxydsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranoxydulhydroxyd, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.

Das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht.

Uranoxyd und Uranoxydsalze. Uranoxyd ist im isolirten Zustande wenig gekannt, sein Hydroxyd, welches in der Natur als Uranocker vorkommt, ist ein sehr schön gelbes Pulver, welches beim Erhitzen zuerst Wasser verliert und hierauf unter Sauerstoffverlust in grünes Uranoxyduloxyd, U_3O_4, oder $\text{Ɵ}_3\Theta_4$, übergeht. Es verbindet sich mit Säuren und mit Basen, mit ersteren bildet es die ganz anomal zusammengesetzten Uranoxydsalze. Dieselben sind schön gelb gefärbt, meist in Wasser löslich und werden durch reducirende Agentien in Uranoxydulsalze verwandelt. Alkalien fällen daraus Uranoxydhydrat, welches in kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Von den Uranoxydsalzen kommen einige in der Natur vor, so enthält der Uranit phosphorsaures, der Uranvitriol basisch-schwefelsaures Uranoxyd. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Basen werden auch wohl uransaure Salze genannt.

Uranoxyd-Natron wird als Urangelb in den Handel gebracht und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflex zu färben, in der Glasfabrikation und in der Glasmalerei angewendet.

Uranoxyduloxyd bildet die Pechblende. Uranoxyduloxyd: U_3O_4 oder $\text{Ɵ}_3\Theta_4$, eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxyde, sonach rationell U_2O_3,UO oder $\text{Ɵ}_2\Theta_3,\text{Ɵ}\Theta$, ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung: sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral: derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Uranoxyd aufgelöst.

Von den übrigen Verbindungen des Urans ist Uranchlorür: UCl oder $\text{Ɵ}Cl_2$, zu erwähnen. Man erhält dasselbe durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd mit Kohle im Chlorgasstrome. Es stellt dann glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle dar, die in der Glühhitze sich verflüchtigen und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Beim Kochen der Lösung wird es in Uranoxyd und Salzsäure zersetzt. Es dient zur Isolirung des Urans.

Das Uran wurde 1789 von Klaproth als eigenthümliches Metall erkannt, im metallischen Zustande wurde es aber erst 1841 von Péligot dargestellt; im compacten Zustande erhielt er es 1856.

Chrom.

Symb. Cr. Verbindungsgewicht = 26. Atomgewicht Ꞓr = 52. Specifisches Gewicht 6·8

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur bei der Hitze der Deville'schen Gebläselampe, und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboëdrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, im reinen Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefelsäure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus dem Chromchlorid endlich durch Reduction mit Natrium dargestellt, bildet es glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, selbst der des Königswassers, widerstehen.

Vorkommen. Findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Chromeisenstein. Vorkommen.

Gewinnung. Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt. Im Kleinen erhält man es durch Reduction von Chromoxyd durch Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid durch Natrium oder Zink ebenfalls in hoher Temperatur. Je nach der angewandten Methode der Darstellung besitzt es abweichende Eigenschaften. Gewinnung.

In seinen Verbindungen tritt es bald zwei-, bald drei- und bald sechswerthig auf; es lässt sich demnach seine Werthigkeit auch nicht durch ein allgemein gültiges Zeichen ausdrücken.

Geschichtliches. Es wurde 1797 von Vauquelin entdeckt. Geschichtliches.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

$$CrO \text{ oder } \text{Ɵr}\,\Theta = \text{Chromoxydul},$$
$$Cr_2O_3 \;\; „ \;\; \text{Ɵr}_2\Theta_3 = \text{Chromoxyd},$$
$$CrO_3 \;\; „ \;\; \text{Ɵr}\,\Theta_3 = \text{Chromsäureanhydrid}.$$

Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln erhellt, dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Eisensäure proportional zusammengesetzt. In der That ist auch das Chromoxydul mit dem Eisenoxydul, und das Chromoxyd mit dem Eisenoxyd und der Thonerde isomorph. Auch eine dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich Cr_3O_4 oder $\text{Ɵr}_3\Theta_4$, so wie es auch

wahrscheinlich ist, dass ein Oxyd des Chroms existirt, welches der Uebermangansäure proportional zusammengesetzt ist: die Ueberchromsäure; allein es ist noch nicht gelungen, dieses Oxyd, welches sich in Aether mit prachtvoll blauer Farbe löst, zu isoliren. Es bildet sich, wenn dichromsaures Kalium mit Schwefelsäure versetzt, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird, und liefert eine sehr empfindliche Reaction auf letzteres.

Chromoxydul und Chromoxyd sind Salzbasen. Die Oxyde des Chroms sind durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur schwierig zu Metall reducirbar.

Das Chromoxydul ist sehr wenig bekannt, da es so sehr oxydirbar ist, dass es das Wasser zersetzt.

Chromoxyd.

Cr_2O_3	$\Theta r_2 \Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 76. Molekulargewicht = 152.

Eigenschaften. Dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder grünschwarze, glänzende, sehr harte Krystalle, die mit Thonerde und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und ertheilt den Glasflüssen eine schön grüne Farbe. Es macht in der That den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus, und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Verbindet sich mit Säuren, aber auch mit Basen. Es kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Amorph als grünes Pulver erhält man es durch Glühen von dichromsaurem Kalium mit kohlensaurem Natrium und Salmiak, und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser, wobei das Chromoxyd zurückbleibt, — durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul, oder von dichromsaurem Ammonium, — endlich durch Erhitzen von Chromsäure, oder Reduction derselben in Ammoniakgas oder Alkoholdampf. Krystallisirt wird es erhalten, indem man den Dampf der Chlorchromsäure durch ein zum Glühen erhitztes Rohr leitet, oder durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kalium und Kochsalz. Auf erstere Weise dargestellt, zeigt das krystallisirte Chromoxyd zuweilen stark magnetische Eigenschaften (magnetisches Chromoxyd) und eine andere Zusammensetzung, indem es mehr Sauerstoff enthält. Die Formel dieses letzteren ist aber noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Krystallisirtes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kalium, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt.

Chromoxydhydrat. Chromoxydhydrat: $Cr_2H_3O_6$ oder $Cr_2O_3, 3HO$ oder $\overset{'''}{\Theta r_2} H_6 \Theta_6$. Dieses Hydroxyd stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromoxydsalzen auflöst. Es wird durch Fällung

eines Chromoxydsalzes mittelst Ammoniaks als bläulich grüner Niederschlag erhalten.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein Chromoxydhydrat als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von dichromsaurem Kalium und krystallisirter Borsäure, und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird.

Chromoxydsalze. Diatome Chromsalze.

So wie in den Eisenoxydulsalzen das Eisen: Fe'' als zweiwerthiges Metall, in den Eisenoxydsalzen aber ein Doppelatom, $\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}$, als sechswerthig fungirt, so erscheint das Chrom, $Cr'' = 52{\cdot}5$ Gewichtstheilen, im Chromchlorür und den Chromoxydulsalzen zweiwerthig, in den Chromoxydsalzen dagegen $\overset{\prime\prime\prime}{Cr_2} = 105$ Gewichtstheilen, sechswerthig. 105 Gewichtstheile Chrom ersetzen 6 Atome Wasserstoff in 3 Molekülen einer zweibasischen, und in 6 Molekülen einer einbasischen Säure. (Vergl. S. 564.)

Die Chromoxydsalze sind schön grün oder violett gefärbt und lassen das Licht mit rother Farbe durch. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus. Beim Erhitzen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Einige Salze des Chromoxyds können in zwei verschieden gefärbten Modificationen erhalten werden: in einer grünen und in einer violetten Modification. Diese beiden Modificationen zeigen auch gegen Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten. Chromoxydsalze.

Das aus den violetten Salzen gefällte Chromoxydhydrat (Metachromoxydhydrat) bildet mit dem Ammoniak eigenthümliche Doppelverbindungen, die mit Säuren violett- oder rosa-gefärbte Salze geben. Die Lösungen der Chromoxydsalze sind aber immer grün. Glasflüsse werden durch Chromoxydsalze grün gefärbt.

Die Chromoxydsalze bilden mit anderen Salzen gern Doppelsalze und es kann das Chromoxyd, als mit der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorph, im gewöhnlichen Alaun die Thonerde, und im Eisenalaun das Eisenoxyd vertreten.

Die Chromoxydsalze bieten kein besonderes Interesse dar, es soll daher hier auch nur der Chromalaun, ein Chromoxyd-Doppelsalz, näher erwähnt werden.

Chromalaun. Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium: $K_2S_2O_8 . Cr_4 3 S_2O_8 + 48$ aq. oder $K_2S\Theta_4 . \overset{\prime\prime\prime}{Cr_2} 3 S\Theta_4 + 24 H_2\Theta$. Wenn man dichromsaures Kalium mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so wird die anfänglich rothe Auflösung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bald grün und scheidet nach einiger Zeit grosse, tiefviolett bis schwarzroth gefärbte Octaëder ab, den sogenannten Chromalaun. Derselbe verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit grünlich Chromalaun.

violetter Farbe löslich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so wird sie grün und enthält dann beide Salze getrennt.

So wie es einen Kali-Chromalaun giebt, so kann man auch einen Natron- und Ammoniak-Chromalaun darstellen.

Chromoxyd und Basen.

Da das Chromoxyd eine nur schwache Salzbasis ist, so verhält es sich gegen starke Säuren gewissermaassen als Säure. Daher rührt es, dass der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromoxydsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromoxydhydrat sich in überschüssigem Kali wieder auflöst. In der Lösung ist ein Salz von Chromoxyd mit Kali enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den sogenannten Aluminaten (vergl. S. 537). Das gewöhnlichste Chromerz: der Chromeisenstein, ist eine derartige Verbindung. Er ist:

Chromeisenstein.

Chromoxyd-Eisenoxydul: FeO, Cr_2O_3 oder $Fe\Theta, \Theta r_2\Theta_3$. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das chromsaure Kalium gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäureanhydrid.

Syn. Chromsäure.

CrO_3	ΘrO_3
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 50. Atomgewicht = 100.

Eigenschaften.

Prachtvoll carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes Krystallpulver, an der Luft sehr zerfliesslich; schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histiologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist eminente Unbeständigkeit, in Folge deren es ausserordentlich leicht einen Theil seines Sauerstoffs verliert und sich in Chromoxyd verwandelt.

Die Chromsäure ist ein energisches Oxydationsmittel.

Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt es in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten

organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier, weshalb es nicht durch Papier filtrirt werden darf, — durch Zucker, Weingeist u. s. w.; leitet man in ein trockenes abgestutztes Proberöhrchen, auf dessen Boden sich etwas völlig trockenes Chromsäureanhydrid befindet, einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2(\mathrm{Cr\,O_3}) + \mathrm{NH_3} = \mathrm{Cr_2O_3} + 3\,\mathrm{H\,O} + \mathrm{N},$$

oder: $$2(\text{Ꞓr}\Theta_3) + 2\,\mathrm{NH_3} = \text{Ꞓr}_2\Theta_3 + 3\,\mathrm{H_2}\Theta + \mathrm{N_2}.$$

Die Reduction durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$2\,\mathrm{Cr\,O_3} + 6\,\mathrm{HCl} = \mathrm{Cr_2\,Cl_3} + 6\,\mathrm{H\,O} + 3\,\mathrm{Cl},$$

oder: $$2\,\text{Ꞓr}\Theta_3 + 12\,\mathrm{HCl} = \overset{\prime\prime\prime}{\text{Ꞓr}_2}\mathrm{Cl_6} + 6\,\mathrm{H_2}\Theta + 6\,\mathrm{Cl}.$$

Man erhält das Chromsäureanhydrid durch Zersetzung von dichromsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet.

Eigentliche Chromsäure.

Die eigentliche Chromsäure, das Hydrat im Sinne der älteren Theorie, ist als solche nicht bekannt. Nach der Zusammensetzung ihrer Salze wäre sie $\mathrm{H_2Cr_2O_8}$ oder $\mathrm{H_2}\text{Ꞓr}\Theta_4$, d. h. eine zweibasische, der Schwefelsäure, mit deren Salzen die chromsauren in der That isomorph sind, proportional zusammengesetzte. Allein obgleich eine zweibasische Säure nach der obigen Formel, kennt man von ihr keine Salze, welche noch unzersetzten Wasserstoff enthalten, und wir stossen bei den chromsauren Salzen wiederum auf Anomalien, für deren Deutung ältere wie neuere Theorien sich unzureichend erweisen, wie wir sogleich entwickeln werden.

Chromsaure Salze.

Chromsaure Salze. Theoretisches darüber.

Man nimmt zwei Reihen von chromsauren Salzen an: neutrale, gewöhnlich gelb gefärbte, und saure, meist orangeroth gefärbte. Dies würde in der That auch der Annahme entsprechen, dass die Chromsäure zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte, wie dies die oben gegebene hypothetische Formel der Chromsäure, $\mathrm{H_2Cr_2O_8}$ oder $\mathrm{H_2}\text{Ꞓr}\Theta_4$, auch wirklich voraussetzt. Allein nur die Zusammensetzung der sogenannten neutralen Salze entspricht dieser Formel; sie ist nämlich, wenn wir mit R ein beliebiges Metall bezeichnen: $\mathrm{R_2Cr_2O_8}$ oder $\mathrm{R_2}\text{Ꞓr}\Theta_4$. Folgerichtig müsste nun die Zusammensetzung der sogenannten sauren chromsauren Salze durch die allgemeine Formel $\mathrm{RHCr_2O_8}$ oder $\mathrm{RH}\text{Ꞓr}\Theta_4$ ausgedrückt werden; allein die Analyse derselben ergiebt, dass sie keinen Wasserstoff enthalten; sie führt zu einer ganz anderen Formel, nämlich zur allgemeinen Formel $\mathrm{RCr_2O_7}$ oder $\mathrm{R_2}\text{Ꞓr}_2\Theta_7$. Mögen wir uns nun an die Definitionen der älteren oder der neueren Theorien halten, so entspricht dieses

Verhältniss durchaus nicht jenem von neutralen und sauren Salzen; denn ein saures Salz wird unter allen Umständen unersetzten Wasserstoff enthalten, denken wir ihn uns darin als Wasser oder als freien Wasserstoff. Schreiben wir die aus den neutralen Salzen sich ableitende Formel der Chromsäure dualistisch und als Hydrat, so ist sie $2 HO, Cr_2O_6$; das neutrale chromsaure Kali ist dann $2 KO, Cr_2O_6$, das saure folgerichtig KO, HO, Cr_2O_6, während die Analyse allerdings ergiebt, dass das neutrale chromsaure Kali durch die dualistische Formel $2 KO, Cr_2O_6$ ausgedrückt werden muss, dagegen aber die Analyse des sogenannten sauren chromsauren Kalis zur Formel KO, Cr_2O_6 führt. In empirische Formeln übersetzt ist die Formel des neutralen chromsauren Kaliums

$$K_2 \; Cr_2O_8$$

die des sauren: $K \; Cr_2O_7$

während: $KH \; Cr_2O_8$

die Formel eines normalen sauren Salzes wäre. Die atomistisch-molekulare Ausdrucksweise ändert hieran nichts; nach ihr ist:

Neutrales chromsaures Kalium $K_2 \; CrO_4$,
Saures „ „ $KH CrO_4$,

während die Analyse des Salzes dafür die atomistisch-molekulare Formel $K_2Cr_2O_7$ giebt. Der Schluss, den man aus allem diesem bei einiger Consequenz ziehen muss, ist der, dass die sogenannten sauren chromsauren Salze weder saure noch chromsaure Salze überhaupt sind, da sie einerseits keinen Wasserstoff, und andererseits neben dem Metall eine Atomgruppe enthalten, welche von der, in den eigentlichen chromsauren Salzen mit den Metallen verbundenen, verschieden ist. Mit anderen Worten, dass sie Salze einer anderen Säure sind, die man als Dichromsäure bezeichnen und empirisch HCr_2O_7 oder $H_2Cr_4O_{14}$ schreiben kann, wo sie dann nach ersterer Formel als einbasische, nach letzterer als zweibasische Säure erscheint. Ihre atomistisch-molekulare Formel $H_2Cr_2O_7$ fasst sie als letztere auf, obgleich auch hier die Zweibasicität insofern sehr zweifelhaft ist, als nur Salze bekannt sind, die keinen unersetzten Wasserstoff enthalten.

Allgemeine Eigenschaften der chromsauren und dichromsauren Salze.

Die chromsauren und dichromsauren Salze sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt (daher der Name Chrom). In Wasser sind sie zum grossen Theil unlöslich und werden meist beim Glühen zersetzt. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gut krystallisirte, den analogen schwefelsauren Verbindungen isomorphe Salze. Die chromsauren Alkalien sind schön gelb, die dichromsauren prächtig orangeroth gefärbt, dieselben Färbungen zeigen ihre Lösungen. In den Auflösungen derselben bewirken die meisten Metalloxyde sehr charakteristische Niederschläge von unlöslichen chromsauren Salzen. Essigsaures Bleioxyd einen schön gelben von chromsaurem Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd einen dunkelrothen von chromsaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze ebenfalls einen gelben von chromsaurem Baryt und Wismuthoxydsalze einen solchen von chromsaurem Wismuthoxyd.

Durch reducirende Agentien werden die Auflösungen der chromsauren und der dichromsauren Salze bei Gegenwart einer stärkeren Säure,

von Schwefelsäure z. B., zu Chromoxydsalzen reducirt, auch durch Schwefelwasserstoff erfolgt Reduction.

Von den chromsauren Salzen kommt das chromsaure Bleioxyd natürlich vor, alle übrigen werden künstlich dargestellt.

Besondere Erwähnung verdienen:

Chromsaures Kalium, Kaliumchromat, (neutrales chromsaures Kali): $K_2Cr_2O_8$, $2\,KO, Cr_2O_6$ oder $K_2\text{Cr}\Theta_4$. Schön hellgelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie die des neutralen schwefelsauren Kaliums, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt es. Geht auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner Lösung sogleich in dichromsaures Kalium über. Neutrales chromsaures Kali.

Man erhält es fabrikmässig, indem man fein gepulverten Chromeisenstein mit Potasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Im Kleinen, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Dieses Salz ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen chromsauren Salze und wird ausserdem in der Färberei angewendet.

Chromsaures Ammonium. Neutrales chromsaures Ammoniumoxyd: $2(NH_4)Cr_2O_8$, $2(NH_4O)Cr_2O_6$ oder $2(NH_4)\text{Cr}\Theta_4$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Chromsaures Ammonium.

Chromsaures Barium. Chromsaurer Baryt: $Ba_2Cr_2O_8$, $2\,BaO, Cr_2O_6$ oder $Ba\text{Cr}\Theta_4$, wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Barytsalze erhalten; stellt ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches Pulver dar, und kommt als gelbe Farbe, zuweilen unter dem Namen gelber Ultramarin in den Handel. Chromsaurer Baryt.

Chromsaures Blei. Chromsaures Bleioxyd: $Pb_2Cr_2O_8$, $2\,PbO, Cr_2O_6$ oder $Pb\text{Cr}\Theta_4$. Ist als Rothbleierz eines der seltensten Bleierze und stellt als solches entweder sehr schön gelbrothe Krystalle des klinorhombischen Systems, oder derbe körnige Massen dar. Chromsaures Bleioxyd. Rothbleierz.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit dichromsaurem Kalium dargestellt, ist es ein sehr schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als die schönste gelbe Malerfarbe, unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Dergleichen geschmolzenes chromsaures Blei findet zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse, Anwendung.

Auch **basisch-chromsaures Blei**: $Pb_2Cr_2O_{10}$ oder $Pb_2Cr_2O_8, 2\,PbO$ oder $Pb\text{Cr}\Theta_5$, ist darstellbar. Es ist zinnoberroth, wird beim Glühen schwarz

und nimmt beim Erkalten eine prächtig rothe Farbe an. Man erhält es am besten durch Schmelzen des neutralen chromsauren Bleies mit Salpeter. Es findet unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Malerfarbe Anwendung.

Chromroth.

Dichromsaures Kalium.

Dichromsaures Kalium. Saures chromsaures Kali: $K\,Cr_2O_7$, KO, Cr_2O_6 oder $K_2\text{Ɵ}r_2\text{Ɵ}_7$. Dieses Salz bildet schöne dunkel-orangerothe grosse Krystalle: rechtwinklig-vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbrothen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich-metallisch, röthet Lackmus und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe auf. Aus einer heissgesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromsäureanhydrid; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es theilweise zu Chromoxyd reducirt; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt giebt es Chromalaun. Versetzt man eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Aether und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Ueberchromsäure, welche den Aether prachtvoll blau färbt, vergl. S. 584 (empfindliche Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd).

Dichromsaures Kalium erhält man, indem man die Auflösung des chromsauren Kaliums mit Salpetersäure ansäuert und abdampft. Es ist in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, in der Medicin als Heilmittel und in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte angewandt.

Dichromsaures Ammonium.

Dichromsaures Ammonium (saures chromsaures Ammoniak): $(NH_4)Cr_2O_7$, NH_4O, Cr_2O_6 oder $(NH_4)_2\text{Ɵ}r_2\text{Ɵ}_7$. Granatrothe, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern.

Hier sind zunächst nur die Verbindungen des Chroms mit Chlor zu erwähnen. Sie sind:

$$Cr\,Cl \text{ oder } \text{Ɵ}r_2\,Cl_2 = \text{Chromchlorür},$$
$$Cr_2\,Cl_3 \quad \text{„} \quad \overset{'''}{\text{Ɵ}r_2}\,Cl_6 = \text{Chromchlorid}.$$

Eine der Chromsäure proportionale Verbindung konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Chromchlorür.

Chromchlorür: $CrCl$ oder $\text{Ɵ}r''Cl_2$, ist sehr wenig beständig, weiss und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Man erhält es durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas.

Chromchlorid: Cr_2Cl_3 oder $\overset{III}{Gr_2}Cl_6$. In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure. Die grüne Lösung verhält sich wie ein Chromoxydsalz. Abgedampft, hinterlässt sie eine grüne zerfliessliche Masse: wasserhaltiges Chromchlorid, $Cr_2Cl_3 + 9$ aq. oder $\overset{III}{Gr_2}Cl_6 + 9 H_2\Theta$. Chromchlorid.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man ebenfalls Chromchlorid in Gestalt prächtiger pfirsichblüthrother glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Chlorchromsäureanhydrid. Chlorchromsäure: CrO_2Cl oder $Gr\Theta_2Cl_2$. Diese merkwürdige Verbindung, auch wohl Chromacichlorid genannt, erhält man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Kochsalz und dichromsaurem Kalium mit Schwefelsäure. Chlorchromsäure.

Sie stellt eine blutrothe, bei 120° C. siedende und an der Luft dicke, erstickende gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Mit Wasser zersetzt sie sich in Chromsäure und Salzsäure, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd. Mit Schwefel, Phosphor und Alkohol zusammengebracht, detonirt sie und entzündet sie letzteren.

Chlordichromsäure, $H_2Cr_4O_{12}Cl_2$ oder $H_2Gr_2\Theta_6Cl_2$, kann als Dichromsäure betrachtet werden, in welcher 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs durch 2 Atome des einwerthigen Chlors ersetzt ist. Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz, $K_2Gr_2\Theta_6Cl_2$, erhält man durch Kochen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium (saurem chromsauren Kali) mit starker Salzsäure. Es stellt grosse dunkelorangerothe zerfliessliche Prismen dar. Chlordichromsäure.

Die übrigen Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern, so das Chromfluorid Cr_2F_3 oder $\overset{III}{Gr_2}F_6$ die mit Schwefel und Stickstoff u. s. w., bieten für unseren Zweck kein besonderes Interesse dar.

Eine krystallisirte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium, bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweiss, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig.

W o l f r a m.

Symb. W. Verbindungsgewicht = 92. Atomgewicht W^{VI} = 184.
Specif. Gewicht 19·13.

Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern als Wolframsäure an Basen gebunden. Es ist ein stahlgraues, stark glänzendes, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäure verbrennt; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure mittelst Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze.

Von seinen Oxyden sind zwei genau gekannt:

Wolframoxyd.

Wolframoxyd: WO_2 oder $W\Theta_2$, ein braunes Pulver und

Wolframsäure.

Wolframsäure oder richtiger **Wolframsäureanhydrid**: WO_3 oder $W\Theta_3$. Dieses Anhydrid stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkelgelb färbt und in Wasser und Säuren unlöslich ist. Die eigentliche Wolframsäure ist nicht bekannt, wohl aber zahlreiche Salze offenbar verschiedener Wolframsäuren von grosser Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung. Von ihnen sind nur die mit alkalischer Basis löslich. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen unreine Wolframsäure nieder. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Wolframsäure zu reducirenden Agentien. Fällt man aus einem löslichen wolframsauren Salze die Wolframsäure, und bringt nun in die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Wolframsäure suspendirt ist, Zink und Salzsäure, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung von w o l f r a m s a u r e m W o l f r a m o x y d, welches jedoch bald weiter zu kupferrothem W o l f r a m o x y d: WO_2 oder $W\Theta_2$, reducirt wird; behandelt man wolframsaures Natron mit Wasserstoffgas oder anderen Reductionsmitteln in der Hitze, so bildet sich w o l f r a m s a u r e s W o l f r a m o x y d - N a t r o n: $NaWO_4 . WO_2, WO_3$ oder $Na_2W\Theta_4 . W\Theta_2 W\Theta_3$; diese Verbindung stellt metallischglänzende goldgelbe Blättchen dar (W o l f r a m b r o n z e).

L ö s l i c h e W o l f r a m s ä u r e erhält man durch Dialyse einer 5procentigen Lösung von wolframsaurem Natron und Salzsäure. Auf dem Dialysator bleibt eine Lösung reiner Wolframsäure, die sich weder durch Wärme, noch durch Säure zum Gerinnen bringen lässt. Eingedampft stellt sie eine glasartige Masse dar.

Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich der wolframsaure Kalk als S c h e e l i t, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als W o l f r a m. Letzteres Mine-

ral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden. Wolframsaures Natrium dem Stärkemehl, mit welchem pflanzliche zu Kleidern bestimmte Gewebe gestärkt werden, in Lösung zugesetzt, macht solche Kleider weniger leicht entzündlich, und wurde daher als Flammenschutzmittel für Ballkleider etc. empfohlen.

Metawolframsäure nennt man eine Wolframsäure von der Formel $W_8O_{26}H_2 + 16$ aq. oder $W_4\Theta_{13}H_2 + 8H_2\Theta$, welche in Wasser löslich, stark sauer ist, fast nur lösliche krystallisirbare Salze liefert, und aus ihren Salzen durch Säuren nicht gefällt wird. Wird ihre Auflösung gekocht oder mit einer Base gesättigt, so geht sie in gewöhnliche Wolframsäure über. **Metawolframsäure.**

Kieselwolframsäure. Die wolframsauren Salze verbinden sich mit Kieselsäure zu einer eigenthümlichen Classe von Salzen, welche man erhält, indem man die Auflösungen saurer wolframsaurer Salze mit gallertiger Kieselerde kochen lässt. Sie sind meist schön krystallisirt und ihre Lösungen verhalten sich den metawolframsauren Salzen vielfach ähnlich. **Kieselwolframsäure.**

Es bilden sich, wie es scheint, bei der oben angegebenen Behandlung verschiedene Säuren, von denen eine auch im freien Zustande darstellbare, nach der Formel $SiO_2, 12WO_3$ oder $Si\Theta_2, 12W\Theta_3$, eine andere nach der Formel $SiO_2, 10WO_3$ oder $Si\Theta_2, 10W\Theta_3$ zusammengesetzt ist.

Die dem Anhydride $SiO_2, 12WO_3$ oder $Si\Theta_2, 12W\Theta_3$ entsprechende Kieselwolframsäure ist der Formel $H_4, SiO_2 . W_{12}O_{40} + 29$ aq. oder $H_8Si\Theta_2 . W_{12}\Theta_{40} + 29H_2\Theta$ entsprechend zusammengesetzt. Sie bildet dicke quadratische Prismen.

Auch Verbindungen des Wolframs mit Schwefel, Chlor und Stickstoff sind bekannt.

Nach dem normalen, wohlcharakterisirten Chloride: WCl_6, betrachtet man das Wolfram als sechswerthig.

Wolframstahl. Ein Zusatz von 2 bis 5 Proc. Wolfram erhöht die Härte des Stahls sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu beeinträchtigen. Er wird zu Messern und Schneidewerkzeugen vielfach verarbeitet. **Wolframstahl.**

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern De-Luyart isolirt.

Molybdän.

Symb. Mo. Verbindungsgewicht = 48. Atomgewicht Mo^{VI} = 96.
Specif. Gewicht 8·64.

Eigenschaften.

Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Molybdänsäure. In Salpetersäure und kochender Schwefelsäure löst es sich auf.

Man erhält es am besten durch Reduction des Molybdänchlorids mittelst Wasserstoffs in hoher Hitze.

Es findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren Ansehen nach dem Graphit sehr ähnliches, und früher auch damit verwechseltes Mineral, ausserdem als molybdänsaures Bleioxyd.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt.

Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff.

Man kennt ein Molybdänoxydul: MoO oder $Mo\Theta$, ein Molybdänoxyd: MoO_2 oder $Mo\Theta_2$ und ein Molybdänsäureanhydrid: MoO_3 oder $Mo\Theta_3$. Letzteres bietet praktisches Interesse dar.

Molybdänsäure.

Die **Molybdänsäure** oder richtiger das **Molybdänsäureanhydrid**, stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze schmilzt und sich in offenen Gefässen als weisser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst sich die geglühte Molybdänsäure wenig auf; die nicht geglühte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie sie im festen Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, so wird sie auch in ihren Auflösungen durch reducirende Agentien leicht in niedrigere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt sie sich blau, indem sie sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo_2O_5 oder $Mo_2\Theta_5$, verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Die eigentliche Molybdänsäure erhält man in Lösung durch Dialyse einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Diese Lösung ist aber sehr leicht zersetzbar, namentlich auch schon durch die Einwirkung des Lichtes, wobei sie sich blau färbt. Nach der Zusammensetzung ihrer normalen Salze müsste ihre Formel

$HMoO_4$ oder $H_2MoΘ_4$ geschrieben werden, allein es existiren wahrscheinlich mehrere Molybdänsäuren von complexer Zusammensetzung. Die molybdänsauren Salze sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und in Wasser unlöslich. Nur die molybdänsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Ihre Zusammensetzung aber ist eine häufig anomale, mit der hypothetischen Formel des normalen unbekannten Hydrats nicht in Einklang zu bringende. Molybdänsaure Salze.

Man stellt Molybdänsäureanhydrid durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Von den molybdänsauren Salzen sind folgende hier besonders zu erwähnen:

Molybdänsaures Ammonium. Ist in verschiedenen Sättigungsverhältnissen dargestellt. Das normale Salz hat die Formel: NH_4MoO_4 oder $(NH_4)_2MoΘ_4$. Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirtem Ammoniak und Fällen der, in einem verschliessbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Es stellt rechtwinklige, vierseitige Prismen dar. Wird seine Lösung abgedampft, so verliert es einen Theil seines Ammoniaks und verwandelt sich in, dem dichromsauren Ammonium analoges, dimolybdänsaures Ammonium: $NH_4Mo_2O_7$ oder $(NH_4)_2Mo_2Θ_7$, ein weisses krystallinisches Pulver. Molybdänsaures Ammonium

Die Auflösung eines molybdänsauren Ammoniums, durch Rösten von fein zerriebenem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und Digestion mit Ammoniak dargestellt, und nach der Formel $(NH_4)_3Mo_7O_{24}$ oder $(NH_4)_6Mo_7Θ_{24}$ zusammengesetzt, verhält sich gegen Phosphorsäure in sehr charakteristischer Weise und wird als das empfindlichste Reagens auf letztere Säure angewendet, besonders dann, wenn die Phosphorsäure in saurer Lösung nachgewiesen werden soll. Ist ein sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure.

Setzt man nämlich zur Auflösung dieses molybdänsauren Ammoniums etwas Salzsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine, Phosphorsäure oder eine phosphorsaures Salz haltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der Molybdänsäure, Ammoniak und sämmtliche Phosphorsäure enthält. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Phosphorsäure bedienen. Die in dem Niederschlage enthaltene Säure wird vielfach als Phosphormolybdänsäure bezeichnet.

Molybdänsaures Blei. Dieses Salz findet sich in der Natur als Gelbbleierz: $PbMoO_4$ oder $Pb''MoΘ_4$ in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlich gelben derben Massen. Molybdänsaures Blei. Gelbbleierz.

Von den übrigen Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel, Chlor u. s. w. ist das Schwefelmolybdän: MoS_2 oder MoS_2, das verbreitetste Molybdänerz, nämlich der Molybdänglanz; das Sulfid MoS_3 oder MoS_3 ist eine Sulfosäure. Mit Chlor bildet das Molybdän ein Chlorür, $MoCl_2$ oder $MoCl_4$, und ein Chlorid: $MoCl_3$ oder $MoCl_6$; beide sind feste, sublimirbare Körper und werden durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt. Ferner ein Molybdänoxychlorid: $MoClO_2$ oder $MoCl_2\Theta_2$ und ein solches nach der Formel $MoCl_2O$ oder $MoCl_4\Theta$ zusammengesetzt. Diesen Verbindungen zufolge erscheint das Molybdän sechswerthig. Auch eine Stickstoffverbindung des Molybdäns ist dargestellt.

Vanad. Vanadin.

Symb. V. Verbindungsgewicht = 51·3. Atomgewicht 51·3. Specif. Gew. 5·5.

Eigenschaften. Sehr seltenes Metall, als vanadinsaures Blei (Vanadinbleierz) und vanadinsaures Kupfer, ferner ziemlich reichlich in einem Kupfer-, Blei-, Nickel- und Kobalterze führenden Keupersandstein in Chesshire, endlich als Einmengung in Uranerzen und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen vorkommend.

Verbindungen. Durch Wasserstoff aus seinen Chloriden reducirt, krystallinische, silberglänzende metallische Masse, beim Erhitzen im Sauerstoffgase zu Vanadinsäure verbrennend. Mit Sauerstoff bildet es die Oxyde VO_2 oder $V_2\Theta_2$, VO_3 oder $V_2\Theta_3$, VO_4 oder $V_2\Theta_4$ und VO_5 oder $V_2\Theta_5$. Letzteres Oxyd als Vanadinsäure oder richtiger Vanadinsäureanhydrid bezeichnet, ist ein gelbes, rothes oder braunes Pulver, schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich. Die Vanadinsäure ist dreibasisch und liefert denen der dreibasischen Phosphorsäure und Arsensäure isomorphe Salze. Die Formel der Hydrate wäre demnach H_3VO_8 oder $H_3V\Theta_4$. Doch existiren auch Salze, welche einer Metavanadinsäure, HVO_6 oder $HV\Theta_3$, entsprechen.

Vanadinsaure Salze. Auch Chloride und Oxychloride des Vanadins sind dargestellt, so VCl_4, VCl_3 und VCl_2, ferner aber auch die Oxychloride VCl_3O_2 oder $VCl_3\Theta$, VCl_2O_2 oder $VCl_2\Theta$ und $VClO_4$ oder $VCl\Theta_2$.

Endlich hat man auch Nitride, d. h. Stickstoffverbindungen des Metalls dargestellt.

Nach diesem Verhalten erscheint das Vanad dem Phosphor gleichwerthig, d. h. fünfwerthig.

Das Vanad wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine Verbindungen wurden neuerlichst von Roscoe genauer studirt.

Zink.

Symb. Zn. Verbindungsgewicht = 32·16. Atomgewicht Zn'' = 65·32.
Specif. Gewicht 6·8.

Das Zink besitzt eine bläulich-weisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblätterig-krystallinisches Gefüge und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° C. erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei 200° C. aber wird es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf 360° C. erhitzt, schmilzt es und in der Weissglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillirbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. An der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heisser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink eine einfache Kette bildet. Wässerige schweflige Säure wirkt auf Zink derart ein, dass unter Wasserzersetzung Wasser und Schwefelwasserstoff entstehen: $6\,H + S_2O_4 = 4\,HO + 2\,HS$ oder $6\,H + S\Theta_2 = 2\,H_2\Theta + H_2S$; der Schwefelwasserstoff aber setzt sich mit unzersetzter schwefliger Säure in Pentathionsäure und Wasser um. Eigenschaften.

Vorkommen. Gediegenes Zink findet sich in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein. Vorkommen und Gewinnung.

Gewinnung. Wird im Grossen durch den Zinkhüttenbetrieb gewonnen, der im Wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende), mit Kohle als Reductionsmittel besteht.

Geschichtliches. Der Galmei, ein Zinkerz, war schon den Griechen, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. Das erste metallische Zink scheint aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem achtzehnten Jahrhundert dargestellt. Geschichtliches.

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd.

ZnO	ZnΘ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 40·6. Molekulargewicht = 81·2.

Weisses, lockeres Pulver, beim jedesmaligen Erhitzen gelb werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, damit Salze bildend. In starker Zinkoxyd.

Weissglühhitze verflüchtigbar. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde, dem Zinkhydroxyde oder Zinkoxydhydrat: $ZnHO_2$, ZnO,HO oder $ZnH_2\Theta_2$, welches man durch Fällung eines Zinksalzes durch wenig Kali als gallertartigen weissen Niederschlag erhält. Auch in Kali ist das Zinkoxyd löslich und es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde; wie diese ist es zwar eine Salzbasis, verhält sich aber gegen starke Salzbasen wie eine Säure oder elektronegativ.

Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirbar.

Es ist ein Bestandtheil des Rothzinkerzes und findet sich ausserdem zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blassgelben, glänzenden Krystallen.

Man stellt es durch Erhitzen des Metalls an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hiess früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; in der Pharmacie

Flores Zinci. wird es *Flores Zinci* genannt. Auch durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Zink wird es erhalten. Es wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt, und als weisse Oelfarbe für Bleiweiss angewendet. Es empfiehlt sich hierfür durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden, und für die Fabrikarbeiter nicht so gesundheitsgefährlich zu sein, wie Bleiweiss. Auch in der Medicin wird es angewendet.

Verbindungen des Zinks mit Oxysäuren.
Zinksalze.

Zinksalz. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, theils in Wasser, theils in Säuren löslich und in wässeriger Lösung Lackmus röthend. Beim Glühen werden sie meist leicht zersetzt. Sie besitzen einen widrig-metallischen Geschmack, und wirken brechenerregend. In grösserer Dosis sind sie wirkliche Gifte. Sie sind isomorph mit den Magnesia-, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydulsalzen.

Aus ihren Auflösungen wird das Zink durch kein hineingestelltes Metall, wohl aber durch den galvanischen Strom reducirt. Kaliumhydroxyd fällt daraus Zinkhydroxyd, auflöslich in überschüssig zugesetztem Kali. Mit salpetersaurem Kobaltoxydul vor dem Löthrohr geglüht, geben sie eine schön grüne ungeschmolzene Masse (Rinmann's Grün).

Einige davon finden sich im Mineralreiche. Die wichtigeren sind:

Schwefelsaures Zink. **Schwefelsaures Zink.** Zinksulfat. **Zinkvitriol.** Weisser Vitriol: $Zn_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $2ZnO,S_2O_6 + 14$ aq. oder $ZnS\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und von der Form des Bittersalzes. Beim Erhitzen das Krystallwasser verlierend, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° C. schon 12 Verbindungsgewichte (6 Mol.), bei höherer Temperatur auch die beiden letzten (1 Mol.). Das Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser

und ist in Wasser leicht löslich. Lässt man es aus dieser Lösung bei 30° C. krystallisiren, so hält es dann 12 Verbindungsgewichte (6 Mol.) Krystallwasser.

Findet sich in der Natur zuweilen als secundäres Erzeugniss, wahrscheinlich durch Oxydation von Zinkblende entstanden. Es bildet sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und wird in den Laboratorien aus den Rückständen von der Wasserstoffentwickelung dargestellt. Wegen seiner Anwendung in der Medicin, Kattundruckerei etc. aber wird es im Grossen fabrikmässig durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende (Schwefelzink), welche durch das Erhitzen an der Luft (Rösten) sich zu Zinkvitriol oxydirt, gewonnen.

Kohlensaures Zink. Zinkcarbonat: $Zn_2C_2O_6$ oder $2\,ZnO,C_2O_4$ oder $Zn\Theta\Theta_3$, bildet eines der wichtigsten Zinkerze: den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Die derbe Varietät nennt man gewöhnlich Galmei und die krystallisirte Zinkspath. Kohlensaures Zink. Zinkspath oder Galmei.

Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium als weissen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, zusammengesetzt nach der Formel: $Zn_2C_2O_6 . 3\,ZnHO_2$ oder $2\,(Zn\Theta\Theta_3), 3\,(ZnH_2\Theta_2)$, sonach eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Zink mit Zinkhydroxyd. Basisch-kohlensaures Zink.

Kieselsaures Zink kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspath, wohl auch Galmei genannt, ein zur Ausbringung des Zinks hüttenmännisch angewandtes Mineral; ausserdem als Willemit vor. Zinkglas.

Die Zinksalze bilden gern Doppelsalze; so verbindet sich z. B. das schwefelsaure Zink mit schwefelsaurem Kalium zu dem Salze: Schwefelsaures Zink-Kalium.

$$ZnKS_2O_8 + 6 \text{ aq. oder } ZnO,KO,S_2O_6 + 6 \text{ aq. oder}$$
$$ZnS\Theta_4 . K_2S\Theta_4 + 6\,H_2\Theta,$$

welches in grossen, wohlansgebildeten Krystallen anschiesst.

Haloidsalze des Zinks.

Chlorzink: $ZnCl$ oder $ZnCl_2$. Im wasserfreien Zustande weissgraue, halbdurchsichtige Masse, leicht schmelzbar, und in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der Luft zerfliesst es und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit Krystallwasser. Chlorzink.

Wasserfrei erhält man es durch Verbrennen von Zink im Chlorgase, sowie beim Glühen eines Gemenges gleicher Verbindungsgewichte von

schwefelsaurem Zink und Chlorcalcium; in wasserhaltigem Zustande durch Auflösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung.

Es wird in der Medicin als Aetzmittel, ausserdem zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet. Auch in der Färberei und zur Conservirung von Hölzern, z. B. Eisenbahnschwellen, hat es Anwendung gefunden.

Jodzink.

Jodzink: Zn J oder Zn J_2. Farblose, leicht schmelzbare Masse, beim Erhitzen in wohlausgebildeten schönen, nadelförmigen Krystallen sublimirend, in Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich und aus der wässerigen Lösung in Octaëdern anschiessend. Entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe aufeinander in der Wärme. In wässeriger Lösung erhält man es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässerige Lösung schmeckt schwach säuerlich.

Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

Es ist nur eine einzige Verbindung des Zinks mit Schwefel bekannt:

Schwefelzink

Schwefelzink: Zn S oder Zn S. Das Schwefelzink erhält man durch Fällung einer Zinksalzlösung mittelst Schwefelammonium als weissen Niederschlag, der beim Trocknen etwas gelblich wird. Dieselbe Verbindung kann durch Reduction des schwefelsauren Zinks mit Kohle erhalten werden, schwieriger durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefelblumen.

findet sich in der Natur als Zinkblende.

Findet sich in der Natur als eines der wichtigsten Zinkerze: die Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspath begleitet, vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blassgelb und durchsichtig, meist aber roth, braun bis schwarz gefärbt sind. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtzit genannt. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam, und ist in Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich. Hexagonal krystallisirtes Schwefelzink erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von schwefelsaurem Zink, Flussspath und Schwefelbaryum.

Legirungen des Zinks.

Legirungen des Zinks.

Das Zink legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet viele wichtige technisch angewandte Legirungen, so das Neusilber, Messing etc. Das Neusilber kennen wir bereits; von den übrigen Legirungen wird später die Rede sein.

Das Zink wird von der neueren Theorie als **zweiwerthiges** Metall betrachtet.

Cadmium.

Symb. Cd. Verbindungsgewicht = 56. Atomgewicht Ꞓd'' = 112. 1 Atom = 2 Vol. Molekulargewicht Ꞓd = 112. 1 Atom = 1 Molekül. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes Wasserstoff = 1) 56. Specif. Gewicht 8·7.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dass es genügen wird, nur die abweichenden anzuführen.

Das Cadmium ist schwerer wie Zink, mehr rein weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar, nämlich bei 315° C., noch flüchtiger, d. h. leichter destillirbar als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Vorkommen und Gewinnung. Es ist ein in der Natur sehr selten vorkommendes Metall. Gediegen findet es sich gar nicht; meist als Oxyd als Einmengung gewisser Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), auch als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden und als selbstständiges Mineral.

Gewinnung. Das Cadmium wird als Nebenproduct bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen. Namentlich erhält man es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation derselben mit Kohle in irdenen Röhren.

Geschichtliches. Geschichtliches. Es wurde gleichzeitig 1818 von Stromeyer und Hermann entdeckt. Von ersterem wurden seine chemischen Verhältnisse genauer studirt.

Verbindungen des Cadmiums.

Auch in seinen Verbindungen zeigt das Cadmium mit dem Zink grosse Analogie, daher wir uns bei der Schilderung derselben ebenfalls mehr auf das Differentielle beschränken wollen.

Cadmiumoxyd. **Cadmiumoxyd:** CdO oder ꞒdΘ, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd aber, $CdHO_2$ oder CdO,HO oder $\text{Ꞓd}H_2\Theta_2$, ist weiss. In Säuren leicht löslich.

Cadmiumsalze. Die Cadmiumsalze sind farblos, zum Theil in Wasser löslich und werden beim Glühen zersetzt; die in Wasser löslichen röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen reducirt Zink metallisches Cadmium. Kaustisches Kali oder Natron fällen daraus Cadmiumhydroxyd, welches in überschüssigem Kali unlöslich ist, dagegen löst sich das gefällte Hydroxyd in Ammoniak leicht und vollständig wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Auflösungen der Cadmiumsalze sehr schön gelbes Schwefelcadmium gefällt, während Schwefelzink weiss ist.

Schwefelsaures Cadmium.

Schwefelsaures Cadmium: $Cd_2S_2O_8$ oder CdO, S_2O_6 oder $CdSO_4$, krystallisirt mit 8 Verbindungsgewichten oder 4 Mol. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen. Es ist isomorph mit dem schwefelsauren Didym- und Yttriumoxyd.

Schwefelcadmium. Greenockit.

Schwefelcadmium: CdS oder CdS, kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Theile von schwefelsaurem Cadmium, Flussspath und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Cadmiumsalzauflösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlags dargestellt, stellt es eine prächtig gelbe, in der Malerei auch wirklich angewandte und sehr haltbare Farbe dar. Kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden.

Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde: als Masse zum Plombiren der Zähne, Anwendung gefunden. Legirungen von 2 Thln. Cadmium, 1 Thl. Blei und 4 Thln. Zinn (Wood'sche Legirung) sind sehr leicht schmelzbar.

Cadmium wird ebenfalls als zweiwerthig betrachtet.

Indium.

Symb. In. Verbindungsgewicht = 37·9. Atomgewicht In'' = 75·8. Specif. Gewicht 7·42.

Eigenschaften und Verbindungen.

Ein sehr seltenes, in gewissen Zinkerzen in sehr geringer Menge vorkommendes, noch wenig studirtes Metall.

Weiss, in der Farbe dem Platin ähnlich, weicher als Blei und auf Papier stark abfärbend. An der Luft behält es seinen Glanz und verbrennt, bis zur Rothgluth erhitzt, mit violettblauem Licht und braunem Rauch zu Oxyd, welches die Wände des Gefässes gelb beschlägt. Es schmilzt bei 176⁰, und ist weniger flüchtig wie Cadmium und Zink.

In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung, in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas.

Von den Verbindungen desselben kennt man ein schwarzes Indiumoxydul, In_2O oder In_2O, und ein Indiumoxyd, InO oder InO, welches strohgelb ist und sich beim Erhitzen vorübergehend braun färbt; es ist löslich in Säuren, mit denen es die Indiumsalze bildet und leicht durch Kohle und Wasserstoff reducirbar. Ferner ein Indiumhydroxyd, $InHO_2$ oder InH_2O_2, welches durch Kali und Ammoniak aus den Lösungen der Indiumsalze als weisser Niederschlag gefällt wird; Schwefelindium, InS oder InS, welches als feuriggelber Niederschlag aus essigsauren

Lösungen des Metalls (nicht aus mineralsauren) gefällt wird; endlich ein in weissen Blättchen sublimirbares Indiumchlorid, In Cl oder $In Cl_2$.

Das Metall und seine Salze geben im Spectralapparat zwei charakteristische Linien, von denen eine, jenseits der Fraunhofer'schen Linie F, bei 115 (Natriumlinie bei 50) liegende blau, eine zweite schwächere bei 184 der Scala liegende, violett ist. Dieses Verhalten hat zur Entdeckung des Metalls durch Reich und Richter 1863 geführt. Das Indium ist, so wie Zink und Cadmium wahrscheinlich zweiwerthig.

Blei.

Symb. Pb. Verbindungsgewicht = 103·5. Atomgewicht Pb^{II} = 207.
Specifisches Gewicht = 11·4.

Auf frischen Schnittflächen bläulich-weisses Metall von vollkommenem Metallglanze, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend und sehr dehnbar. Das Blei lässt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es lässt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Ductilität und Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 Millimeter dicker Bleidraht reisst schon bei einer Belastung von 9 Kilogramm. Es ist leicht schmelzbar; schmilzt schon bei 335° C. und verdampft in der Weissglühhitze. Es kann in Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Eigenschaften.

Das Blei hat eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff, deshalb läuft auch das blanke Metall an der Luft, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch und verwandelt sich allmählich in ein gelblichgraues Pulver: die Bleiasche, ein Gemenge von Bleisuboxyd und Bleioxyd, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und in Wasser bei Zutritt von Luft, zu Bleioxydhydrat (Bleihydroxyd), welches zum Theil in Wasser gelöst bleibt. Eine in destillirtes Wasser getauchte Bleiplatte, mit der Luft wiederholt in Berührung gebracht, überzieht sich bald mit einer weissen Kruste von Bleioxydhydrat. Bei Gegenwart von feuchter Luft und Kohlensäure bildet sich auch kohlensaures Blei. Es ist wichtig, zu wissen, dass diese Oxydation in Wasser, bei Gegenwart von Luft durch einen Gehalt des ersteren an Salzen, wie sie z. B. das Brunnenwasser enthält, verhindert oder doch wenigstens verzögert wird und daher kommt es, dass durch Bleiröhren geleitetes Brunnenwasser gewöhnlich nicht bleihaltig ist. Verhalten zu feuchter Luft und zu Wasser bei Gegenwart von Luft.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Theil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefässen, in Bleilegirungen, oder in Gefässen mit schlechten Bleiglasuren aufbewahrt werden, ein Umstand, der in medicinisch-polizeilicher und toxicologischer Beziehung von Wichtigkeit ist, da die Verbindungen des Bleies sehr heftig wirkende Gifte sind.

Verhalten zu organischen Säuren.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegenes Blei ist bis jetzt in der Natur nur sehr selten gefunden; dagegen findet es sich sehr häufig in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff in vielen Mineralien.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Bleies aus seinen Erzen ist ein verwickelter hüttenmännischer Process, und je nach der Natur der dazu verwendeten Erze verschieden: 1. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle in Schacht- oder Flammenöfen mit kalkhaltigen Zuschlägen reducirt. 2. Schwefelblei (Bleiglanz) wird a. in Schachtöfen mit metallischem Eisen und Kohle geschmolzen, wobei das Eisen sich mit dem Schwefel des Schwefelbleies zu Schwefeleisen verbindet, während das Blei sich geschmolzen auf den Herden, unter der aus Schwefeleisen bestehenden, in Scheiben abgehobenen Schlacke ansammelt und ausgeschöpft wird; oder es wird b. der Bleiglanz geröstet, d. h. an der Luft erhitzt und dadurch zum Theil in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, während ein Theil des Schwefelbleies unzersetzt bleibt. Dieses Gemenge wird nun unter Zusatz von Kohle in Schachtöfen geschmolzen, wobei der Schwefel des unzersetzten Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxydes und schwefelsauren Bleioxydes zu schwefliger Säure verbrennt, dadurch aber einerseits metallisches Blei, andererseits aber aus dem schwefelsauren Bleioxyd abermals Schwefelblei entsteht, während das fremde Gestein zu Schlacke schmilzt. Das unzersetzte Schwefelblei, der sogenannte Bleistein, wird abermals geröstet und noch einmal verschmolzen.

Der Bleiglanz ist nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reducirte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens construirten Herden: sogenannten Treibherden, unter beständigem Luftzutritte schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reducirt und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduction von Bleioxyd mit Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen.

Die Oxyde, deren Zusammensetzung mit Bestimmtheit festgestellt ist, sind folgende:

Pb_2O oder $Pb_2\Theta$ = Bleisuboxyd,
PbO „ $Pb\Theta$ = Bleioxyd,
Pb_2O_3 „ $Pb_2\Theta_3$ = Bleisesquioxyd,
PbO_2 „ $Pb\Theta_2$ = Bleisuperoxyd.

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige: Pb_3O_4 oder $Pb_3\Theta_4$, über dessen rationelle Formel man aber nicht einig ist, indem nach Einigen dieses Oxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist, während nach Anderen seine Formel $2PbO, PbO_2$ oder $2Pb\Theta, Pb\Theta_2$ geschrieben werden müsste; sonach wäre es eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, in keinem Falle aber ein eigenthümliches Oxyd. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle und durch Wasserstoff beim Glühen leicht reducirt.

Bleisuboxyd.

Pb_2O	$Pb_2\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 215. Molekulargewicht = 430.

Sammetschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt. Mit Säuren behandelt, zerfällt es in Blei und Bleioxyd. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen auf 400° C. unter Luftabschluss ($Pb_2O = PbO + Pb$ oder $Pb_2\Theta = Pb\Theta + Pb$). Bleisuboxyd.

Wird durch Glühen von oxalsaurem Blei bei Luftabschluss erhalten.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Suboxyd bedingt zu sein.

Bleioxyd.

PbO	$Pb\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 111·5. Molekulargewicht = 223.

Dasselbe stellt ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver dar, Bleioxyd. welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth färbt, in der Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weissglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich; in gewissen Säuren, wie Salpetersäure und Essigsäure, löst es

sich dagegen leicht, damit Salze bildend. Mit Wasser verbindet es sich zu einem Hydroxyde, dem

Bleioxydhydrat.

Bleihydroxyd oder *Bleioxydhydrat*: $PbHO_2$ oder PbO,HO oder $PbH_2\Theta_2$, welches man als weissen flockigen Niederschlag, durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak, oder Natron erhält. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser, und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Es ist eine Salzbase und liefert mit Säuren die Bleisalze. Auch mit Alkalien verbindet es sich, und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ.

Bleiglätte und Massicot.

Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Bleies. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmässig bereitet und namentlich unter dem Namen *Bleiglätte* (Lithargyrum) und *Massicot* in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes, und bei dem sogenannten Glättefrischen erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlensauren Salzes gewonnen wird.

Findet zur Bereitung von Firnissen und Pflastern, zur Mennigefabrikation, und zur Erzeugung der gewöhnlichen Töpferglasur Anwendung.

Verbindungen des Bleies mit Oxysäuren. Bleisalze.

Bleisalze.

Die Bleisalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, nur einige davon in Wasser löslich. Die löslichen schmecken adstringirend süsslich und röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen wird das Blei in metallischen Dendriten, als sogenannter *Bleibaum*, durch hineingestelltes Zink, Cadmium und auch durch Zinn gefällt. Erhitzt werden sie zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist.

Das Blei zeichnet sich im Allgemeinen durch grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden. Die meisten basischen Salze sind unlöslich, die löslichen aber bläuen geröthetes Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Bleisalze lösen sich meist in Salpetersäure.

Bleisalze sind heftige Gifte.

Alle Bleisalze sind giftig und veranlassen, in kleineren und wiederholten Dosen dem Organismus einverleibt, ein eigenthümliches Leiden: die *Bleikolik*, dem namentlich Tüncher, Maler und Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt sind.

Einige davon finden sich im Mineralreiche.

Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Blei. Kohlensaures Bleioxyd. Bleicarbonat: $Pb_2C_2O_6$ oder $2PbO, C_2O_4$ oder $PbCO_3$. Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weissbleierz. Dasselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen. Kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Natrium, oder kohlensaurem Ammonium erhalten, stellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Kohlensaures Blei findet sich in der Natur als Weissbleierz.

Das sogenannte Bleiweiss, die bei Weitem am häufigsten angewandte weisse Malerfarbe, enthält kohlensaures Blei mit Bleioxydhydrat verbunden, ist also gewissermaassen ein basisches Salz, gewöhnlich nach der Formel: $Pb_2C_2O_6 . PbHO_2$ oder $2(PbCO_3), PbH_2O_2$ zusammengesetzt. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar, indem man durch eine Auflösung von basisch-essigsaurem Blei Kohlensäure leitet, oder indem man Blei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäure, Luft und Kohlensäure aussetzt. Durch die Einwirkung der Essigsäure, bei Gegenwart von Luft bildet sich basisch-essigsaures Blei, welches durch die Kohlensäure in kohlensaures Blei umgesetzt wird. Das Freiwerden der Essigsäure bedingt neue Bildung von basisch-essigsaurem Blei, welches abermals in kohlensaures Blei verwandelt wird und so fort. Bleiweiss.

Das käufliche Bleiweiss ist meist mit Schwerspath und Kreide vermischt.

Schwefelsaures Blei. Schwefelsaures Bleioxyd. Bleisulfat: $Pb_2S_2O_8$ oder $2PbO, S_2O_6$ oder $PbSO_4$. Dieses Salz findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol, in Rectanguläroctaëdern des rhombischen Systems krystallisirt. In Gestalt eines schweren weissen pulverförmigen Niederschlags erhält man es, durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Schwefelsaures Blei findet sich natürlich als Bleivitriol.

Ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Säuren wenig, wird aber von concentrirter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst, woher der Gehalt der in Bleikesseln concentrirten Schwefelsäure an diesem Salze kommt, welches daraus durch Wasser zum Theil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle, auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reducirt werden und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung: $Pb_2S_2O_8 + 2NaCl + 2Zn = Na_2S_2O_8 + 2ZnCl + 2Pb$ oder $PbSO_4 + 2NaCl + Zn = Na_2SO_4 + ZnCl_2 + Pb$.

Salpetersaures Blei. Salpetersaures Bleioxyd. Bleinitrat: $PbNO_6$ oder PbO, NO_5 oder $Pb2NO_3$. Dieses Salz bildet grosse milchweisse octaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in Salpetersaures Blei.

Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd zerlegt, worauf seine Anwendung zur Darstellung der Untersalpetersäure beruht (vergl. S. 136). Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Phosphorsaures Blei.

Phosphorsaures Blei. Phosphorsaures Bleioxyd. Bleiphosphat: Pb_3PO_8 oder $3PbO,PO_5$ oder $Pb_3 2P\Theta_4$. Diese Verbindung erhält man durch Fällung von essigsaurem Blei mit dreibasisch phosphorsaurem Natrium in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlags. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei Pb_2PO_7 oder $Pb_2P_2\Theta_7$, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt. Die verschiedenen Varietäten des Pyromorphits, namentlich das Grün- und Braunbleierz, enthalten phosphorsaures oder arsensaures Blei als einen Bestandtheil. Es können sich in ihnen Phosphorsäure und Arsensäure entweder ganz oder theilweise vertreten.

Kieselsaures Blei.

Kieselsaures Blei. Kieselsaures Bleioxyd. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kieselsaure Blei ist der Hauptbestandtheil der bleihaltigen Gläser: des Flintglases, Krystallglases, des Strass, ferner der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren. Es ist wichtig, dass diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgiebt, oder nur höchst geringe und als Schädlichkeit gar nicht in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig, und dadurch für die Gesundheit der Geniessenden nachtheilig.

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Gegen starke Basen, wie namentlich die Alkalien und alkalischen Erden, verhalten sich Bleioxyd und Bleihydroxyd gewissermaassen als Säuren. Sie lösen sich nämlich in kaustischen Alkalien, auch in kohlensauren Alkalien, ferner in Baryt- und Kalkwasser auf, und in diesen Lösungen ist eine Verbindung des Bleioxyds mit den basischen Oxyden anzunehmen, in welcher das Bleioxyd den elektronegativen Bestandtheil bildet.

Die Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd findet sich im Mineralreiche in einem, Plumbocalcit genannten Minerale. Man erhält sie künstlich in kleinen nadelförmigen Krystallen, durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser.

Bleioxydkalk.

Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, in-

dem der in diesen thierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Aus diesem Grunde wird auch die Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser zuweilen als *Cosmeticum* zum Schwarzfärben der Haare angewendet.

Bleisesquioxyd.

Pb_2O_3	$Pb_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 231. Molekulargewicht = 462.

Dasselbe stellt ein rothgelbes, zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, welches beim Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Auch bei Behandlung mit Säuren zerfällt es, meist schon ohne Erwärmung, in ein Bleisalz der angewandten Säure und in Bleisuperoxyd. Bleisesquioxyd.

Man erhält es beim Vermischen einer Auflösung des Bleioxydes in Kali mit unterchlorigsaurem Natrium.

Bleisuperoxyd.

PbO_2	$Pb\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 119·5 Molekulargewicht = 239.

Bleisuperoxyd findet sich im Mineralreiche als **Schwerbleierz** in rhomboëdrischen Krystallen, oder derb von eisenschwarzer Farbe. Auf künstlichem Wege dargestellt, ist es ein amorphes, schweres, dunkelbraunes Pulver, oder eine compacte, braunschwarze Masse. Bleisuperoxyd

Es zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, der gasförmig entweicht, während Bleioxyd zurückbleibt. Durch gewisse organische Substanzen, durch Schwefel und schweflige Säure, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Reibt man Schwefel damit zusammen, so entzündet es sich; mit schwefliger Säure wird es glühend, indem es sich dabei in schwefelsaures Blei verwandelt (vergl. S. 172). Ueberhaupt tritt es an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, Sauerstoff ab, und giebt mit der nun neu gebildeten Säure ein Bleisalz. **Es ist demnach ein sehr kräftiges Oxydationsmittel**, welches namentlich in der organischen Chemie als solches eine vielfache Anwendung findet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Sauerstoffgas und schwefelsaures Blei verwandelt; durch Salzsäure in Chlorblei, Wasser und Chlorgas. Ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel,

Auch durch das Licht erleidet es allmählich eine partielle Zersetzung in Mennige und Sauerstoffgas.

Mit mehreren basischen Oxyden geht es Verbindungen ein, die durch Glühen von Bleisuperoxyd mit den betreffenden Salzbasen dargestellt werden können, und in welchen es den elektronegativen Bestandtheil bildet. Man hat es daher wohl auch Bleisäure genannt. Am einfachsten erhält man Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, wobei sich salpetersaures Blei bildet, während Bleisuperoxyd als braunes Pulver sich abscheidet. Reiner erhält man es durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mittelst reinen kohlensauren Natriums, und Einleiten von Chlorgas in die dünne breiige Masse, bis alles kohlensaure Blei in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Das Chlor wirkt hierbei durch Wasserzersetzung höher oxydirend auf das Bleioxyd. — In compacten braunschwarzen Massen gewinnt man es, indem man durch eine Auflösung von salpetersaurem Blei den Strom leitet, wobei es sich am positiven Pole abscheidet. Es wird auch gebildet, wenn man mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Batterie von zwei Elementen elektrolysirt und eine Bleiplatte als positiven Pol benutzt.

wird wegen seiner Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, auch Bleisäure genannt.

Mennige.

Pb_3O_4 — Verbindungsgewichtsformel.

$Pb_3\Theta_4$ — Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 342·5. Molekulargewicht = 685.

Mennige.

Unter dem Namen Mennige kommt ein Bleioxyd von obiger Zusammensetzung in den Handel, welches ein sehr schön ziegelrothes schweres Pulver darstellt und durch Erhitzen von Massicot in eigens construirten Flammenöfen im Grossen dargestellt wird. Ihr Verhalten gegen Salpetersäure macht es wahrscheinlich, dass die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $PbO_2, 2PbO$, oder $Pb\Theta_2, 2Pb\Theta$, anzusehen sei; mit Salpetersäure behandelt, zerfällt sie in der That in salpetersaures Bleioxyd und in Bleisuperoxyd, welches sich ausscheidet.

Die Mennige findet bei der Fabrikation des Krystallglases, in der Töpferei und als Malerfarbe eine ausgedehnte Anwendung.

Haloidsalze des Bleies.

Chlorblei.

Chlorblei: $PbCl$ oder $PbCl_2$. Findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte bildet kleine weisse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die noch unter der Glühhitze schmelzen, und beim Erkalten zu einer weissen hornartigen Masse erstarren. Es ist in Wasser, wenngleich ziemlich schwierig, löslich. Am leichtesten erhält man es durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder auch wohl durch Vermischen der Lösung eines Bleisalzes mit Chlornatriumlösung oder Chlor-

wasserstoffsäure, wobei es sich als dicker weisser krystallinischer Niederschlag absetzt.

Das Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd. Eine solche Verbindung, nach der Formel $PbCl, 2PbO$ oder $PbCl_2 2Pb\Theta$ zusammengesetzt, ist das unter dem Namen **Mandipit** bekannte und bei Churchhill in Somersetshire vorkommende Mineral; die unter dem Namen **Casselergelb** bekannte Malerfarbe, die man durch Glühen von Salmiak mit Mennige erhält, entspricht der Formel: $PbCl, 7PbO$ oder $PbCl_2, 7Pb\Theta$; eine Verbindung: $PbCl, PbO$ oder $PbCl_2, 2Pb\Theta$ erhält man durch Vermischen einer warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser. Chlorblei ist auch ein Bestandtheil der **Pyromorphite** (vergl. S. 608). Bleioxyd-Chlorblei.

Jodblei: PbJ oder PbJ_2. Stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwickelung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser kaum löslich, löst es sich in kochendem auf, und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus. Jodblei.

Auch das Jodblei kann sich mit Bleioxyd verbinden. Man erhält es durch Fällung eines löslichen Bleioxydsalzes mit Jodkalium.

Bromblei: $PbBr$ oder $PbBr_2$, verhält sich dem Chlorblei sehr ähnlich.

Verbindungen des Bleies mit Schwefel und Selen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Blei mit Schwefel in mehreren Verhältnissen vereinigen lässt, genau gekannt ist aber nur

Einfach-Schwefelblei: PbS oder PbS. Diese Verbindung stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den **Bleiglanz** dar, der entweder derbe metallglänzende Massen, oder sehr schöne, wohlausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modification, durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, auch wohl durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver. Schwefelblei.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothgluth, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich grossentheils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei; es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und schweflige Säure umgesetzt wird: ($2PbS + 4PbO = 6Pb + S_2O_4$ oder $PbS + 2Pb\Theta = 3Pb + S\Theta_2$; $Pb_2S_2O_8 + 2PbS = 2S_2O_4 + 4Pb$ oder $PbS\Theta_4 + PbS = 2S\Theta_2 + 2Pb$). Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihütten-

betriebe. Durch concentrirte Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Blei oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen, sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Selenblei.

Selenblei: PbSe oder PbSe. Findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in, dem körnigen Bleiglanze sehr ähnlichen, bleigrauen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des tesseralen Systems. Enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt. Namentlich bei Clausthal im Harze vorkommend. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Legirungen des Bleies.

Legirungen des Bleies.

Das Blei vereinigt sich beim Schmelzen mit mehreren Metallen zu Legirungen, von denen einige technische Anwendung finden.

So ist die Masse der Buchdruckerlettern eine Legirung von Blei mit Antimon, das verarbeitete Zinn unserer Zinngeschirre eine Legirung von Blei und Zinn; auch das Schnellloth und gewöhnliche Loth der Metallarbeiter sind Legirungen von Blei und Zinn. Alle diese Legirungen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, wie der ihrer Bestandtheile ist.

Das Blei wird von der neueren Theorie als zweiwerthiges Element betrachtet.

Thallium.

Symb. Tl. Verbindungsgewicht = 204. Atomgewicht Tl = 204.
Specif. Gewicht 11·86.

Eigenschaften.

Das Thallium ist ein äusserlich dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweisse Farbe, an der Luft läuft es rasch an, ist sehr weich, färbt auf Papier ab, schmilzt bei 290° C. und verflüchtigt sich in der Rothgluth. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen oxydirt sich ein beträchtlicher Theil desselben.

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Vorkommen. Kommt, wahrscheinlich an Schwefel gebunden, in der Natur, wie es scheint, ziemlich verbreitet vor: so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden; in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen; im Schlamme der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker am Harze und Aachen, und in der Nauheimer Soole. Auch im Crookesit, einem schwedischen aus einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium bestehenden Minerale, sowie in dem ähnlichen Berzelianit, im Lepidolith und Glimmer hat man es aufgefunden. Vorkommen.

Darstellung. Bisher wurde es aus Schwefelkiesen und aus gewissen Soolmutterlaugen, wie der Nauheimer, aus Rohschwefel, dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken, Kupferkiesen, nach einem ziemlich umständlichen Verfahren gewonnen. Aus seinen Lösungen wird es durch metallisches Zink, oder durch den Strom abgeschieden. Auch durch Erhitzen seiner Oxyde mittelst Kohle wurde es erhalten. Darstellung.

Verbindungen des Thalliums.

Dieselben sind noch unvollkommen gekannt. Man kennt zwei Oxyde desselben.

Thalliumoxydul: TlO oder $Tl_2\Theta$, ist gelb, in Wasser löslich und eine starke Salzbase, reagirt alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an und ist im festen Zustande gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht. Thalliumoxydul.

Thalliumoxyd: TlO_3 oder $Tl_2\Theta_3$, das höhere Oxyd des Thalliums, besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in starken, nicht zu sehr verdünnten Säuren zu Thalliumoxydsalzen auf. Es ist ein braunes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches geglüht in Thalliumoxydul übergeht. Thalliumoxyd.

Die **Thalliumoxydulsalze** sind zum grossen Theile löslich, namentlich auch das schwefelsaure und kohlensaure Salz (Unterschied von Blei); aus ihren Auflösungen wird durch metallisches Zink Thallium gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen derselben Thallium als Schwefelmetall nur theilweise, aus alkalischen aber wird es durch dieses Reagens vollständig als schwarzbraunes Schwefelthallium niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure fällt weisses Thalliumchlorür; Jodkalium gelbes Jodthallium; Platinchlorid ein Doppelsalz; chromsaures Kalium chromsaures Thalliumoxydul, in überschüssigem Alkali wenig löslich. Besonders charakteristisch für die Thalliumoxydulsalze und überhaupt für die Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspectrum. Dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von grosser Intensität. Dieselbe liegt zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* Thalliumoxydulsalze.

des Sonnenspectrums und bei 68 der Scala (Natriumlinie bei 50). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt.

Von den sonstigen Verbindungen des Thalliums sind nachstehende zu erwähnen.

Thalliumchlorür: Tl Cl, ist ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Körper; das **Thalliumchlorid**: $TlCl_3$, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver oder schön gelbe sechsseitige Blätter dar; **Jodthallium**: Te J, ein röthlich gelbes, **Schwefelthallium:** Tl S oder Tl_2S, einen schwarzbraunen in Salzsäure schwierig löslichen Niederschlag, der in der Wärme schmilzt und bei höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Die Thalliumverbindungen sind sehr giftig.

Ein Zusatz von kohlensaurem Thalliumoxydul für die äquivalente Menge kohlensauren Kaliums zum Flintglassatze liefert ein Flintglas, welches härter und schwerer wie gewöhnliches, und von grösserem Brechungscoefficienten ist, als das bisher dargestellte.

Die Werthigkeit des Thalliums ist controvers. Wir haben es als einwerthig angenommen, obgleich es im Oxyde und Chloride dreiwerthig erscheint. Seine Stellung im Systeme ist überhaupt eine sehr schwankende, da seine Verbindungen, bei vielen Analogien mit den Alkalien, andererseits sich wieder mehr denen der schweren Metalle nähern. Mit den Metallen der Alkalien zeigt es mehrere höchst bemerkenswerthe Analogien; so in dem Verhalten zu Platinchlorid, mit welchem es eine dem Kaliumplatinchlorid vollkommen analoge Doppelverbindung liefert, in der Löslichkeit und stark alkalischen Beschaffenheit seines kohlensauren Salzes, und der Existenz eines Thalliumalauns, in welchem das Kalium durch Thallium substituirt ist, endlich in der nachgewiesenen Isomorphie des überchlorsauren Thalliums mit dem überchlorsauren Kalium und Ammonium.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Thallium wurde 1861 von Crookes und bald darauf und unabhängig davon von Lamy entdeckt.

Wismuth.

Symb. Bi. Verbindungsgewicht = 210. Atomgewicht $Bi^{'''}$ = 210.
Specif. Gewicht 9·9.

Eigenschaften.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stich ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanz und grossblätterig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen), in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboëdrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im tesseralen Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Es ist isomorph dem Antimon und Arsen.

Es besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und lässt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt leicht, schon bei 264° C. und ist in der Weissglühhitze flüchtig.

An trockener Luft verändert es sich nicht, auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulich weisser Flamme, während sich Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Es zersetzt das Wasser erst in der Weissglühhitze. Von concentrirter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grossem Glanze zu Chlorwismuth.

Vorkommen. Gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen, auf Gängen im älteren Gebirge. Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth kommt es vor, seltener als Oxyd. Vorkommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths ist eine vom chemischen Standpunkte sehr einfache Operation und besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gestein, oder der Gangart. Das so erhaltene Metall ist aber nie chemisch rein, sondern enthält mehrere fremde Stoffe, wie Eisen, Nickel, Arsen u. a., beigemengt. Durch Erhitzen des käuflichen unreinen Metalls mit Salpeter in einem Tiegel wird es gereinigt, indem dadurch die fremden Metalle, die leichter oxydirbar sind wie das Wismuth, durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt werden, wobei freilich immer auch ein Theil des Wismuths mit oxydirt wird. Das übrige Wismuth, welches sich auf dem Boden des Tiegels geschmolzen ansammelt, ist aber dann vollkommen rein. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Wismuth ist seit dem funfzehnten Jahrhundert bekannt, wurde aber erst 1739 von Pott näher studirt. Geschichtliches.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

$Bi\,O_2$ oder $Bi\,\Theta$ = Wismuthoxydul,
$Bi\,O_3$ „ $Bi_2\Theta_3$ = Wismuthoxyd,
$Bi\,O_5$ „ $Bi_2\Theta_5$ = Wismuthsäure.

Wismuthoxydul.

$Bi\,O_2$	$Bi\,\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 226.	Molekulargewicht = 226.

Grauschwarzes Pulver, ausgezeichnet durch grosse Neigung, sich höher zu oxydiren, namentlich beim Erhitzen an der Luft. Mit Säuren zerfällt es in Metall und Oxyd. Man erhält Wismuthoxydul auf verschiedene Weise, am besten, indem man ein Gemisch einer Lösung von Wismuthoxydul.

Wismuthchlorid und Zinnchlorür in überschüssige Kalilauge giesst. Es ist eine nur sehr schwache Salzbase.

Wismuthoxyd.

BiO_3	$Bi_2\Theta_3$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 234. Molekulargewicht = 468.

Wismuthoxyd. Findet sich im Mineralreiche als **Wismuthocker** oder **Wismuthblüthe** in derben erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismuth begleitend.

Künstlich dargestellt ist es ein schweres, gelbes schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird, und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für andere Metalloxyde; so löst es, ähnlich dem Bleioxyd, die Masse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reducirt. Es ist eine schwache Salzbase und bildet mit Säuren die Wismuthoxydsalze.

Man erhält es durch längeres Schmelzen des Metalls an der Luft, oder durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Wismuthoxydhydrat. **Wismuthhydroxyd** oder **Wismuthoxydhydrat**: BiH_3O_6 oder $BiO_3, 3HO$ oder $Bi'''H_3\Theta_3$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung von Wismuthoxydsalzen mit einem kaustischen Alkali in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags heraus, der beim Trocknen sich in ein weisses Pulver verwandelt. In überschüssigem Alkali ist der Niederschlag nicht löslich, wodurch er sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleioxydhydrat wesentlich unterscheidet.

Verbindungen des Wismuths mit Oxysäuren. Wismuthoxydsalze.

Wismuthoxydsalze. Die Wismuthsalze sind meist farblos, haben ein bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen leicht zersetzt, wenn die Säure flüchtig ist. Einige davon sind krystallisirbar und die in Wasser löslichen röthen in ihrer wässerigen Lösung Lackmus. Durch Wasser werden die meisten in ganz charakteristischer Weise zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem geringen Theil der vorhandenen Säure als unlösliches basisches Salz ab, während der grösste Theil der Säure mit dem noch übrigen Wismuthoxyd als saures Salz gelöst bleibt. Durch Zink wird aus den Auflösungen der Wismuthsalze metallisches Wismuth gefällt. Von den, ihnen im Uebrigen sehr ähnlichen Bleisalzen, unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zu Wasser, durch die Unlöslichkeit des durch Alka-

lien gefällten Hydrats in überschüssigem Kali, durch die Löslichkeit des durch chromsaures Kalium erzeugten Niederschlags in verdünnter Salpetersäure, endlich dadurch, dass sie bei der Reduction auf Kohle vor dem Löthrohr ein sprödes Metallkorn geben.

Sie sind ziemlich heftige Gifte.

Die Wismuthoxydsalze sind giftig.

Die meisten Wismuthsalze erhält man durch Behandlung des Wismuthoxyds oder Hydroxyds mit den betreffenden Säuren, einige auch durch Behandlung des Metalls mit einer oxydirenden Säure.

Im Mineralreiche kommen von ihnen das kohlensaure als Bismuthit und kieselsaures Wismuthoxyd als Wismuthblende vor.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuth. Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $Bi\,3NO_6 + 9$ aq. oder $BiO_3, 3NO_5 + 9$ aq. oder $Bi''' 3N\Theta_3 + 4^1/_2 H_2\Theta$. Grosse wasserhelle, farblose Krystalle, die sich in, mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser, ohne Zersetzung auflösen. Beim Erhitzen wird das Salz unter Entweichen von Salpetersäure zersetzt.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Basisch-salpetersaures Wismuth. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. Magisterium Bismuthi. Schminkweiss: $BiNO_8 +$ aq. oder $BiO_3, NO_5 +$ aq. oder $BiN\Theta_4 + H_2\Theta$. Wird die Auflösung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds in viel Wasser gegossen, so scheidet sich basisch-salpetersaures Wismuthoxyd in zarten seidenglänzenden Nadeln oder Schuppen ab. Dieses Salz löst sich nicht oder nur sehr wenig in Wasser. Es wird als weisse Schminke und als Heilmittel angewendet.

Wismuthsäure.

BiO_5	$Bi_2\Theta_5$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 250. Molekulargewicht = 500.

Wismuthsäure.

Die Wismuthsäure, oder richtiger das Wismuthsäureanhydrid ist ein in Wasser unlösliches, braunrothes schweres Pulver, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffentwickelung sich in Wismuthoxyd verwandelt. Auch durch concentrirte Säure wird sie zersetzt und unter Entwickelung von Sauerstoff in ein Wismuthsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor.

Man erhält die Wismuthsäure, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthhydroxyd (Wismuthoxydhydrat) suspendirt befindet, Chlorgas einleitet. Die niederfallende Säure wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte von Kali und Wismuthoxyd befreit.

Wismuthsaure Salze.

Die wismuthsauren Salze sind noch sehr wenig gekannt. Nur die wismuthsauren Alkalien sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Wismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen: BiO_3, BiO_5 oder $Bi_2Θ_3, Bi_2Θ_5$, hat man früher, wie es scheint, für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd, BiO_4 oder $Bi_2Θ_4$ gehalten.

Haloidsalze des Wismuths.

Haloidsalze des Wismuths.

Es sind Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom, Jod und Fluor bekannt, von welchen nur die mit Chlor besonders erwähnt werden sollen.

Die Chloride sind dem Oxydul und Oxyd proportional zusammengesetzt. Nämlich:

$$BiCl_2 = \text{Wismuthchlorür},$$
$$BiCl_3 = \text{Wismuthchlorid}.$$

Wismuthchlorür.

Wismuthchlorür ist eine schwarze, geflossene, mattglänzende Masse, die von Mineralsäuren in Chlorid und Wismuthmetall zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei starkem Erhitzen.

Wismuthchlorid.

Wismuthchlorid erhält man durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas, in Gestalt einer weissen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in wasserhaltiges, mit 2 Verbindungsgewichten oder 1 Mol. Krystallwasser krystallisirendes Wismuthchlorid: $BiCl_3 + 2\,aq.$ oder $BiCl_3 + H_2Θ$. In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalls in Königswasser und Abdampfen der Lösung.

Die Auflösung des Wismuthchlorids erleidet durch Wasser eine ähnliche Zersetzung, wie die Wismuthoxydsalze. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag ist eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthchlorid: $BiCl_3, 2BiO_3$ oder $BiCl_3, Bi_2Θ_3$, sogenanntes Wismuthoxychlorid.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur.

Schwefelwismuth.

Schwefelwismuth: BiS_3 oder Bi_2S_3. Findet sich natürlich als Wismuthglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblich weisser Farbe und vollkommenem Metallglanz. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth lässt es sich künstlich darstellen, amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, als braunschwarzen Niederschlag.

Tellurwismuth.

Tellurwismuth: $BiTe_3$ oder Bi_2Te_3. Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem

Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanz bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen, und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber.

Legirungen des Wismuths.

Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen und ist ein Bestandtheil mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Die Legirungen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Eine solche Legirung ist das sogenannte Rose'sche leichtflüssige Metallgemisch (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 2 Thle. Wismuth) und die aus denselben Metallen bestehende Legirung zum Löthen: das sogenannte Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate. Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth wird als dreiwerthiges Metall betrachtet.

Kupfer.

Symb. Cu. Verbindungsgewicht = 31·7. Atomgewicht Ꞓu'' = 63·4.
Specifisches Gewicht 8·8 bis 8·9.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Nüancen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischroth, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es lässt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grosse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 Millimeter dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 Kilogrammen reisst, reisst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 Kilogrammen. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze. Schmelzendes Kupfer absorbirt Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Eigenschaften.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspahn (basisch-kohlensaurem Kupferoxyd) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt.

Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde, dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind, so ist es wichtig, zu wissen, dass die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Oele, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei wesentlich nothwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden und Vergiftungen veranlassen können, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Gegenwart von Säuren, auch in Weissglühhitze nur sehr wenig. Es ist daher in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwickelung von Stickoxydgas; Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak und salpetrigsaures Ammoniak. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Vorkommen. Kupfer findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil gediegen, zum Theil in Gestalt verschiedener Erze, die bei den einzelnen betreffenden Verbindungen besonders erwähnt werden. Das natürliche gediegene findet sich zuweilen in wohlausgebildeten Würfeln und regulären Octaëdern krystallisirt.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Verfahren zur Gewinnung des Kupfers im Grossen ist ein verschiedenes, je nach der Natur der Erze. Aus den Oxyden erhält man es durch Reduction mit Kohle, gewöhnlich mit Zuschlägen (Flussmitteln) in Schacht- oder Flammenöfen. Aus den Schwefelkupfer haltenden Erzen aber wird es durch einen ziemlich complicirten Process gewonnen. Im Wesentlichen beruht er darauf, dass die schwefelkupferhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, geröstet und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen werden, wodurch zuerst das Eisen sich oxydirt und in Verbindung mit der Kieselsäure der Zuschläge in die Schlacke geht, während das durch das Rösten in Kupferoxyd verwandelte Schwefelkupfer, wieder in letzteres zurückverwandelt wird. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Kohle erhält man endlich das sogenannte Schwarzkupfer, ein mit wenig

Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, welches durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse gereinigt, und als sogenanntes **Rosettekupfer** erhalten wird.

Chemisch reines Kupfer erhält man in compacten Massen am einfachsten durch den sogenannten galvanoplastischen Process, indem man nämlich eine Kupferlösung durch den galvanischen Strom zersetzt, wobei sich das Metall am negativen Pole ausscheidet. Ist der Strom sehr schwach, so kann man auf diese Weise auch Kupfer in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers auf diesem Wege beruht die **Galvanoplastik**. In Gestalt eines zarten rothen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden Pulvers erhält man es, chemisch rein, durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrome bei mässiger Hitze.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde, erhielt es den Namen *Aes cyprinum*; die lateinische Bezeichnung *Cuprum* ist davon abgeleitet. Auch die Legirungen des Kupfers, so namentlich die Bronze, waren zum Theil schon den Alten bekannt.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Kupfers bekannt:

					Kupfer		Sauerstoff			
$\mathrm{Cu_2O}$	oder	$\mathrm{Ɵu_2Ɵ}$	=	Kupferoxydul .	63·4	:	8	oder	126·8 : 16
$\mathrm{Cu\ O}$	„	$\mathrm{Ɵu\ Ɵ}$	=	Kupferoxyd . .	31·7	:	8	„	63·4 : 16
$\mathrm{Cu_2O_3}$	„	$\mathrm{Ɵu_2Ɵ_3}$	=	Kupfersäure .	63·4	:	24	„	126·8 : 48

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

Kupferoxydul.

$\mathrm{Cu_2O}$	$\mathrm{Ɵu_2Ɵ}$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 71·4. Molekulargewicht = 142·8.

Kupferoxydul.

Kupferoxydul kommt im Mineralreiche als **Rothkupfererz** in cochenill- bis carminrothen, zuweilen durchscheinenden Octaëdern des tesseralen Systems, oder in derbkörnigen Massen vor und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze. Künstlich dargestellt ist es ein mehr oder weniger hell braunrothes schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Kohle in höherer Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt wird. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure verwandeln es in ein Oxydsalz und sich als rothes Pulver ausscheidendes Metall. Trotz dieses Verhaltens ist es eine wenngleich

Kupferoxydulsalze.

schwache Salzbasis, welche sich mit einigen Säuren zu den **Kupferoxydulsalzen** vereinigt. Dieselben sind farblos oder roth, und verwandeln sich an der Luft sehr rasch in Oxydsalze. Alkalien scheiden daraus **Kupferhydroxydul** oder **Kupferoxydulhydrat** in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers ab, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Kupferoxydhydrat verwandelt. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse roth, es wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet.

Kupferoxydulhydrat.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer ziegelrother Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, hierauf kaustisches Kali im Ueberschusse zusetzt und nun zum Sieden erhitzt. Durch die reducirende Wirkung der kalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rothes Pulver ausgeschieden. Zuweilen erhält man durch dieses Verfahren Kupferoxydulhydrat.

Kupferoxyd.

Cu O	Ɵu Θ
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 39·7. Molekulargewicht = 79·4.

Kupferoxyd.

Auch Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wenngleich selten vollkommen rein, als sogenannte **Kupferschwärze** vor. Künstlich dargestellt, ist es ein schweres sammetschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht und erst in der stärksten Hitze schmilzt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es in der Hitze ausserordentlich leicht zu Metall reducirt; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper, zur sogenannten **Elementaranalyse**.

Es ist eine Salzbasis und bildet mit Säuren die Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Man erhält es am einfachsten durch Glühen des salpetersauren Kupfers, auch wohl durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft oder im Sauerstoffgase.

Kupferhydroxyd oder Kupferoxydhydrat: $CuHO_2$ oder CuO, HO oder $Cu_2H_2O_2$, wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlags erhalten, der bei mässiger Wärme getrocknet, ein blass blaugrünes Pulver darstellt, das als Malerfarbe Anwendung findet. Bis über 100°C. erhitzt, verliert es Wasser, und wird zu schwarzem Oxyd. Kupferoxydhydrat.

Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in der der Niederschlag von Kupferoxydhydrat suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferoxydhydrat aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferoxydhydrat, die eigentliche Basis der Kupferoxydsalze, löst sich sehr leicht in jenen Säuren, mit welchen es lösliche Salze bildet, auch in Ammoniak löst es sich mit sehr schön blauer Farbe auf. Kupferoxyd färbt die Gläser grün.

Verbindungen des Kupfers mit Oxysäuren. Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden sehr charakteristisch blau oder grün gefärbt, diese Färbungen zeigen auch ihre Lösungen bis zu einem bedeutenden Grade der Verdünnung. Die meisten sind in Wasser löslich, ihre Lösungen röthen Lackmus, schmecken unangenehm metallisch und sind heftig wirkende Gifte. Beim Glühen zersetzen sie sich und verlieren ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Aus ihren Auflösungen reduciren Eisen, Zink und Phosphor metallisches Kupfer. Auch durch Glühen mit Kohle werden sie zu Metall reducirt. Sie haben besondere Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden. Kupferoxydsalze.

Mehrere Kupfersalze kommen im Mineralreiche mehr oder weniger rein vor. Auch in Pflanzenaschen und in der Asche gewisser Thiere und thierischer Organe hat man geringe Spuren von Kupfer gefunden, namentlich in der Leber, der Galle und den Gallensteinen, in der Leber einiger wirbellosen Thiere und im Blute von Limulus Cyclops. Die wichtigeren sind folgende:

Basisch-kohlensaures Kupfer. Basisches Kupfercarbonat. Basisch-kohlensaures Kupferoxyd: $Cu_4C_2O_{10}H_2$ oder $2\,CuO, C_2O_4 . 2\,CuO, HO$ oder $Cu_2CO_5H_2$. Eine neutrale Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure kann nicht künstlich dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupferoxyd von obiger Formel bildet ein sehr werthvolles und von vorzüglicher Schönheit am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe dar- Basisch kohlensaures Kupferoxyd bildet den Malachit.

stellt und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w., vielfach verarbeitet wird. Auch in Sibirien findet sich der Malachit und zwar in so grosser Menge, dass er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd findet künstlich dargestellt unter dem Namen Mineralgrün als Malerfarbe Anwendung.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kali in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlags, der sich beim Trocknen in ein hellgrünes Pulver verwandelt, welches als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün Anwendung findet. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Man kann dieses Salz auch betrachten als eine Verbindung von neutralem kohlensauren Kupferoxyd mit Kupferhydroxyd, wo dann seine Formel $Cu_2C_2O_6 . 2(CuHO_2)$ oder $CuCO_3 . CuH_2O_2$ geschrieben werden müsste.

Kupferlasur ist die unter dem Namen Bergblau bekannte Malerfarbe.

Eine andere basische Verbindung des Kupferoxydes mit Kohlensäure ist der Kupferlasur, $2(CuC_2O_6), CuHO_2$ oder $2(CuCO_3), CuH_2O_2$, ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupferoxyd mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überlässt.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Schwefelsaures Kupfer. Schwefelsaures Kupferoxyd. Kupfersulfat. **Kupfervitriol.** Blauer Vitriol: $Cu_2S_2O_8 + 10$ aq. oder $2CuO,S_2O_6 + 10$ aq. oder $CuSO_4 + 5H_2O$. Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste.

Es stellt meist grosse, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems dar, die 10 Verb.-Gew. oder 5 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft, wobei sie weiss werden, oberflächlich verwittern. Vorsichtig erhitzt, verliert es erst 8 Verb.-Gew. (4 Mol.) Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch die beiden letzten (1 Mol.), und ist dann in ein weisses Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau; es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen.

Beim starken Glühen wird es vollständig zersetzt, es entweicht schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück. Es ist in Wasser leicht und mit blauer Farbe löslich.

Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupfer finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in den alten Grubenbauten, als secundäres Erzeugniss, entstanden. Wegen der vielfachen Anwendung des Salzes in der Technik, der Medicin u. s. w. aber wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind verschieden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen,

bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupfer, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Cementwasser, und wird zum Theil dazu verwendet, metallisches Kupfer dadurch zu gewinnen, dass man in dieses Wasser altes Eisen legt, wodurch das Kupfer als sogenanntes Cementkupfer ausgeschieden wird. Ein Theil des Cementwassers aber wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen auf Kupfervitriol verarbeitet.

Cementwasser und Cementkupfer.

Nach einer anderen Methode gewinnt man den Kupfervitriol durch Rösten der schwefelkupferhaltigen Erze, wobei sie zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt werden, Auslaugen der gerösteten Erze und Krystallisirenlassen. Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Gegenwart von Luft wird er dargestellt. Da alle Schwefelkupfer haltenden Erze Schwefeleisen enthalten, so ist der fabrikmässig dargestellte und in den Handel kommende Kupfervitriol stets eisenhaltig. Der gelbe Absatz, der sich in Lösungen des käuflichen bildet, ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Reines schwefelsaures Kupferoxyd erhält man im Kleinen, durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in Schwefelsäure und Krystallisation.

Gemischter Vitriol.

Unter dem Namen gemischter Vitriol oder Adlervitriol kommt ein Vitriol in den Handel, der ein Gemenge von Kupfervitriol und Eisenvitriol (bis zu 80 Proc. des letzteren) ist.

Auch als Nebenproduct bei anderen Processen wird Kupfervitriol häufig gewonnen, so bei dem Affinirungsprocess: einer in den Münzwerkstätten üblichen Scheidung des Silbers vom Golde.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, *Cuprum ammoniacale,* Kupfersalmiak. Löst man neutrales schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen derselben mit Weingeist allmählich dunkelblaue, säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel $Cu_2S_2O_8, 4NH_3 + 2$ aq. oder $2CuO, S_2O_6, 4NH_3 + 2$ aq. oder $\text{Θu}S\text{Θ}_4, 4NH_3 + H_2\text{Θ}$ ist.

Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak

Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, dass der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupferoxyd als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt. Dieses Salz in Ammoniak aufgelöst, giebt damit basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dieser Salze hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen. Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine Auflösung des Kupferoxydhydrats in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak), und am wirk-

löst Pflanzenzellstoff auf.

samsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydrats, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Salpetersaures Kupfer. Salpetersaures Kupferoxyd. Kupfernitrat: $CuNO_6 + 5\,aq.$ oder $CuO, NO_5 + 5\,aq.$ oder $\mathrm{Ꞓu}\,2\,\mathrm{N}\Theta_3 + 5\,H_2\Theta$. Bildet blaue, säulenförmige, an der Luft sehr zerfliessliche Krystalle. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Verliert beim Erhitzen die Salpetersäure vollständig und lässt Kupferoxyd zurück.

Wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen.

Salpetrigsaures Kupferoxyd.

Salpetrigsaures Kupfer. Salpetrigsaures Kupferoxyd. Kupfernitrit: $CuNO_4$ oder CuO, NO_3 oder $\mathrm{Ꞓu}\,2\,\mathrm{N}\Theta_2$. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisirt, und beim Trocknen in salpetrigsaures Kupferoxyd übergeht. Durch Schlag und Stoss detonirt es.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Phosphorsaures Kupfer. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupfer in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der Libethenit, Phosphorocalcit, Trombolith. Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem Kupferoxyd mit arsensaurem Kupferoxyd.

Durch Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron erhält man phosphorsaures Kupfer als blaugrünes Pulver.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

Arsenigsaures Kupfer. Eine Verbindung von arseniger Säure mit Kupfer kommt unter dem Namen Scheel'sches Grün in den Handel und wird in der Oelmalerei als Farbe gebraucht. Es wird durch Vermischen der Auflösungen von arsenigsaurem Kalium und Kupfervitriol erhalten und fabrikmässig dargestellt.

Kieselsaures Kupferoxyd.

Kieselsaures Kupfer bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirtes Mineral, und den Kiesel-Malachit, ein derbes Mineral.

Haloidsalze des Kupfers.

Von diesen heben wir nachstehende hervor:

Kupferchlorür.

Kupferchlorür: Cu_2Cl oder $\mathrm{Ꞓu}_2Cl_2$. Dasselbe stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett färbt, oder aus Salzsäure krystallisirt, weisse, wohlausgebildete Tetraëder. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es, und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlich gelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In

Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht. An der Luft bis auf 100° C. erhitzt, nimmt es daraus Sauerstoff auf und verwandelt sich in **Kupferoxychlorür**, $CuCl, CuO$, ($ƟuCl_2, ƟuΘ$), welches aber bei etwa 400° C. den Sauerstoff wieder abgiebt und in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Hierauf beruht eine Methode der Gewinnung des Sauerstoffgases in grossem Maassstabe und zu mässigem Preise. dient zur Bereitung des Sauerstoffs im Grossen.

Man erhitzt zu diesem Behufe Kupferchlorür mit Sand gemengt und mit Wasser befeuchtet, in horizontal liegenden, um ihre Axe drehbaren Retorten mehrere Stunden auf 100°, und sodann zur Austreibung des Sauerstoffs auf etwa 400° C., worauf das Chlorür nach dem Erkalten aufs Neue oxydirt (revivicirt) wird und so fort. 1 Kilo Kupferchlorür liefert so 28 bis 30 Liter Sauerstoff. Behandelt man das Kupferoxychlorür mit Salzsäure, so erhält man Chlor, wenn man den Rückstand: Kupferchlorid, stark erhitzt ($CuCl, CuO + HCl = 2 CuCl + HO$ oder $ƟuCl_2, ƟuΘ + 2 HCl = 2 ƟuCl_2 + H_2Θ$; $2 CuCl = Cu_2Cl + Cl$ oder $2 ƟuCl_2 = Ɵu_2Cl_2 + 2 Cl$).

Das Kupferchlorür kann auf verschiedene Weise erhalten werden, durch Glühen von Kupferdraht in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, durch Reduction einer Kupferchloridlösung mittelst metallischen Kupfers oder Zinnchlorür, endlich durch Sättigen der gemischten Auflösungen von schwefelsaurem Kupfer und Chlornatrium mit schwefliger Säure.

Kupferchlorid: $CuCl$ oder $ƟuCl_2$. Im wasserfreien Zustande eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün und zerfliesst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung, in langen rechtwinkligen vierseitigen Säulen: $CuCl + 2$ aq. oder $ƟuCl_2 + 2 H_2Θ$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist und Aether. Am einfachsten erhält man es durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von Kupfer in Königswasser. Kupferchlorid.

Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel $CuCl, 3 CuO + 4$ aq. oder $ƟuCl_2, 3 ƟuΘ + 4 H_2Θ$, ist der **Atakamit**, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wird es dargestellt durch Befeuchten von, der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässeriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und als die unter dem Namen **Braunschweiger Grün** bekannte Malerfarbe in den Handel gebracht. Atakamit: $CuCl, 3 CuO + 4$ aq. Braunschweiger Grün.

Kupferjodür: Cu_2J oder $Ɵu_2J_2$. Dasselbe stellt ein bräunlich weisses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt. Kupferjodür

Am einfachsten erhält man diese Verbindung, indem man ein lösliches Kupferoxydsalz mit schwefliger Säure vermischt und unter Erhitzen eine Auflösung von Jodkalium zusetzt:

$$2(Cu_2S_2O_8) + 2KJ + S_2O_4 + 4HO = 2Cu_2J + K_2S_2O_8 + 2(H_2S_2O_8)$$

oder:

$$2(CuSO_4) + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + K_2SO_4 + 2(H_2SO_4).$$

Die Verbindungen des Kupfers mit Brom sind denen des Kupfers mit Chlor analog.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, nämlich:

Cu_2S oder Cu_2S . . . . Halb-Schwefelkupfer,
$Cu\,S$ „ $Cu\,S$ . . . . Einfach-Schwefelkupfer.

Halb-Schwefelkupfer: Cu_2S, Kupferglanz.

Halb-Schwefelkupfer findet sich in der Natur als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Halb-Schwefelkupfers mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der Kupferkies, ein in messinggelben Tetraëdern krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Formel: Cu_2S,Fe_2S_3 oder Cu_2S,Fe_2S_3, und das Buntkupfererz, welches kupferrothe bis tombackgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, und nach der Formel $3Cu_2S,Fe_2S_3$ oder $3Cu_2S,Fe_2S_3$ zusammengesetzt ist.

Kupferkies und Buntkupfererz.

Einfach-Schwefelkupfer: CuS, Kupferindig.

Einfach-Schwefelkupfer findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Kupferindig, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es, durch Fällen einer Kupferoxydlösnng mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen geht er in Halb-Schwefelkupfer über.

Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Phosphorkupfer.

Mit Phosphor scheint sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Diese Verbindungen entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Behandlung von Chlorkupfer mit Phosphorwasserstoff, theils durch Reduction von phosphorsaurem Kupfer mit Wasserstoff, theils endlich durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Eine dieser Verbindungen ist eine spröde, metallglänzende, bleigraue Masse, eine andere, durch Kochen von reinem Phosphor mit

Kupfervitriollösung und Behandlung des grauschwarzen Niederschlags mit einer, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von dichromsaurem Kalium erhalten, ist nach der Formel Cu_3P oder Cu_3P_2 zusammengesetzt und erscheint als ein grauschwarzes Pulver. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, mit Cyankalium gemischt und mit Wasser benetzt, liefert es selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welche Zersetzung man zu einer gefahrlosen und leicht ausführbaren Darstellung dieser Gase benutzen kann.

Legirungen des Kupfers.

Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen und viele dieser Legirungen finden technische Anwendung, ja die meisten gebräuchlichen Legirungen sind Kupferlegirungen. Wichtigere Legirungen des Kupfers.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Messing, ...	bestehend aus	Kupfer und Zink,
Kanonenmetall, .	„ „	Kupfer und Zinn,
Glockenmetall, .	„ „	ebenso, jedoch doppelt so viel Zinn,
Spiegelmetall, .	„ „	desgleichen,
Gongons, ...	„ „	desgleichen,
Medaillenbronze,	„ „	desgleichen,
Mannheimer Gold,	„ „	Kupfer, Zinn und Zink,
Bronze zu Statuen,	„ „	desgleichen,
Argentan, . . .	„ „	Kupfer, Zink und Nickel,
Britanniametall,	„ „	Kupfer, Zinn und Antimon (zuweilen auch noch Zink und Wismuth enthaltend),

ferner verschiedene gold- und silberhaltige Legirungen, zu welch letzteren unsere Silbermünzen und das verarbeitete Silber überhaupt gehören. Unter der Bezeichnung Spiegelmetall versteht man übrigens auch Legirungen, die Arsen enthalten: Kupfer, Zinn, Zink, Arsen, — Kupfer, Zinn, Zink, Arsen und Platin, oder auch wohl Kupfer, Blei und Antimon. Das Britanniametall besteht zuweilen nur aus Zinn und Antimon.

Zinn.

Symb. Sn. Verbindungsgewicht = 59. Atomgewicht Sn^{IV} = 118.
Specif. Gewicht 7·29.

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanz. Es besitzt krystallinische Textur, und kann auch in wohlausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur Eigenschaften.

scheint es herzurühren, dass es beim Biegen ein eigenes knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold und ist auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol ausschlagen, und es ist überhaupt in hohem Grade, namentlich bis auf 100° C. erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs das, was man ductil nennt, in besonderem Grade. Es lässt sich nämlich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 Millimeter dicker Zinndraht reisst schon bei einer Belastung von 24 Kilogramm.

Zinn ist ein leicht schmelzbares Metall. Es schmilzt nämlich bei 228° C., es kann deshalb ein Zinnlöffel schon über einer Kerzenflamme geschmolzen werden. In der Weissglühhitze verflüchtigt es sich merklich.

Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten stets krystallinisch. Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Zinnoxydul gelöst. Von Alkalien wird es unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Die neuere Theorie betrachtet es als vierwerthiges Metall.

Vorkommen.

Vorkommen. Findet sich in der Natur im gediegenen Zustande nicht, es gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metallen. Es kommt an Sauerstoff gebunden als das gewöhnlichste Zinnerz, als Zinnstein, ausserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malacka- und Banka-Zinn).

Gewinnung.

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Das gewöhnlichste Zinnerz: der Zinnstein, wird nämlich nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung u. dgl. mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das ostindische und englische Kornzinn ist das reinste.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Das Zinn hat zwei Oxyde, nämlich:

SnO oder $Sn\Theta$ = Zinnoxydul,
SnO_2 „ $Sn\Theta_2$ = Zinnoxyd oder Zinnsäure.

Zinnoxydul ist eine schwache Salzbase; die Zinnsäure, wie ihr Name sagt, eine Säure. Durch Kohle und Wasserstoff werden bei hoher Temperatur beide reducirt.

Zinnoxydul.

SnO	$Sn\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 67.	Molekulargewicht = 134.

Zinnoxydul, durch Erwärmen von **Zinnhydroxydul** oder **Zinnoxydulhydrat** mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft, wie Zunder zu Zinnoxyd verbrennt. **Zinnhydroxydul** oder **Zinnoxydulhydrat**, $SnHO_2$ oder $SnH_2\Theta_2$, erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag. Dasselbe ist eine Salzbasis und liefert mit Säuren die Zinnoxydulsalze. Zinnoxydul.

Zinnoxydulsalze. Die Zinnoxydulsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch und sind zum Theil in Wasser löslich. An der Luft ziehen sie begierig Sauerstoff an, und gehen beim Glühen unter Verlust ihrer Säure, wenn dieselbe flüchtig ist, in Zinnoxyd über. Aus ihren Auflösungen wird durch Zink und Cadmium das Zinn metallisch und krystallinisch als sogenannter **Zinnbaum** gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür. Zinnoxydulsalze.

Die Zinnoxydulsalze werden durch Auflösen des Zinns, des Zinnoxyduls oder des Zinnoxydulhydrats in Säuren dargestellt. Sie sind im Ganzen noch wenig studirt.

Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid, Zinnsäure.

SnO_2	$Sn\Theta_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 75.	Molekulargewicht = 150.

Dieses Oxyd kommt in der Natur als **Zinnstein** vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinnoxyd darstellt. Dasselbe bildet Zinnsäure.

theils wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe, theils derbe ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Die künstlich dargestellte Zinnsäure wird je nach ihrer Bereitungsweise in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, von welchen die eine mit dem Zinnstein in den Eigenschaften übereinstimmt, die andere sich aber davon unterscheidet. Erstere kann in, mit denen des Zinnsteins übereinstimmenden, Krystallen als künstlicher Zinnstein erhalten werden, indem man über amorphe künstlich dargestellte Zinnsäure bei Glühhitze einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Letztere nennt man gewöhnliche oder a-Zinnsäure, erste aber b- oder Metazinnsäure.

a- oder gewöhnliche Zinnsäure.

a-Zinnsäure. Wird durch Vermischen von Zinnchlorid mit Wasser und Kochen als ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten, der sich beim Trocknen im luftleeren Raume in ein seidenglänzendes weisses Pulver verwandelt.

In diesem Zustande hat sie die Formel: $HSnO_3$ oder $H_2Sn\Theta_3$. Beim Erwärmen geht sie, ohne ihr Wasser zu verlieren, in Metazinnsäure über.

Die a-Zinnsäure löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf; aus diesen Auflösungen wird sie aber beim Kochen wieder gefällt.

b-Zinnsäure. Metazinnsäure.

b-Zinnsäure, Metazinnsäure. Wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure als weisses Pulver erhalten, welches in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist. Sie enthält ebenfalls gebundenen Wasserstoff, welchen sie beim Glühen als Wasser verliert. An der Luft getrocknet ist ihre Formel H_2SnO_4 oder $H_4Sn\Theta_4$. Bei 100° verliert sie Wasser und verwandelt sich in $HSnO_3$ oder $H_2Sn\Theta_3$. Beim Erhitzen wird sie vorübergehend gelb.

Ist mit der Kiesel- und Zirkonerde isomorph.

Zinnsaure Salze.

Die **zinnsauren Salze** sind im Ganzen noch wenig studirt. Man erhält sie durch Auflösen der beiden Modificationen der Zinnsäure in wässerigen Alkalien: als zinnsaure Alkalien, und aus diesen durch reciproke Affinität die übrigen Salze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph.

a-Zinnsaures Kalium erhält man durch Auflösen von a-Zinnsäure in Kalilauge und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume in farblosen Säulen: $KSnO_3 + 3$ aq. oder $K_2Sn\Theta_3 + 3H_2\Theta$ oder von der Formel: $K_2H_2Sn\Theta_4 + 2H_2\Theta$.

Das Natriumsalz findet in der Färberei als Beize Anwendung.

Zinnoxydsalze.

Gegen starke Säuren verhält sich die a-Zinnsäure als Basis und bildet damit die Zinnoxydulsalze, die in den Auflösungen der a-Zinnsäure in Säuren enthalten sind. Auch durch Oxydation der Zinnoxydulsalze an der Luft bilden sie sich. Sie sind zum Theil krystallisirbar, aber im All-

gemeinen noch wenig studirt. Beim Kochen werden sie unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Auflösungen gelbes Zinnsulfid. Alkalien fällen daraus Zinnsäurehydrat; dieses hat, sowie das Thonerdehydrat, die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht. Glasflüsse macht die Zinnsäure weiss und undurchsichtig, man benutzt sie daher auch in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und Emails.

Haloidsalze des Zinns.

Zinnchlorür: SnCl oder $SnCl_2$. Im waserfreien Zustande eine feste, weisse, durchscheinende Masse, welche bei 250° C. schmilzt und bei stärkerer Hitze sich sublimiren lässt. Man erhält wasserfreies Zinnchlorür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas, oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen. Zinnchlorür.

Durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhält man wasserhaltiges Zinnchlorür, zusammengesetzt nach der Formel $SnCl + 2\,aq.$ oder $SnCl_2 + 2H_2\Theta$. Dasselbe bildet grosse, klare Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und wegen ihrer Anwendung in der Färberei im Grossen bereitet, unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht werden. Zinnsalz der Färber

Die wässerige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers und ist überhaupt nur dann klar, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet wurde. Sie ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so z. B. wird Silber und Quecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorürlösung reducirt.

Zinnchlorid: $SnCl_2$ oder $SnCl_4$. Farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2·28 specif. Gewicht, welche bei 120° C. siedet und sich daher destilliren lässt. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt sie zu einem krystallinischen Hydrat, mit viel Wasser vermischt und gekocht, setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Zinnsäure um: $SnCl_2 + 2HO = SnO_2 + 2HCl$ oder $SnCl_4 + 2H_2\Theta = Sn\Theta_2 + 4HCl$. Zinnchlorid.

Bildet sich durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid; auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird es erhalten. Behandelt man Zinnchlorür mit Chromsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der Zinnchlorid mit Krystallwasser (3 Mol.) anschiesst. In Lösung erhält man es, durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Mit den Chlorverbindungen der Alkalien bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppel-Haloidsalze. Das Doppelsalz, Zinnchlorid-Chlorammonium: $SnCl_2, NH_4Cl$ oder $SnCl_4, 2NH_4Cl$, wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei gebraucht.

Pinksalz.

Das specif. Gewicht des Zinnchloriddampfes wurde = 9·2 (atmosphärische Luft = 1), oder das Volumgewicht = 130 (Wasserstoff = 1) gefunden. Nehmen wir der Regel gemäss an, dass 1 Molekül Zinnchlorid = 2 Volumina, so wägen diese: 260 Gewichtstheile, was mit der atomistischen Molekularformel $SnCl_4$ = 260 übereinstimmt. Demnach ist für Zinn das Atomgewicht 118 ein auf experimentellem Wege gefundenes und erscheint dieses Metall, übereinstimmend mit Silicium, Zirkonium und den nachfolgenden als vierwerthiges Element; es entspricht Zinnchlorid dem Chlorsilicium, wie die Zinnsäure der Kieselsäure. 1 Atom Sn^{IV} bindet 2 Atome des zweiwerthigen Θ'' und 4 Atome des einwerthigen Chlors zu gesättigten Verbindungen.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalls analog sind. Mit Fluor zu Zinnfluorid, welches ähnlich dem Fluorkiesel Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen proportional zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind.

Zinnfluorstrontium.

Zinnfluorstrontium: $SnF_2, SrF + 2aq.$ oder $SnF_4, SrF_2 + 2H_2\Theta$, krystallisirt in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium, $SiF_2, SrF + 2aq.$ oder $SiF_4, SrF_2 + 2H_2\Theta$. Ebenso sind die Zinkdoppelverbindungen isomorph.

Man erhält die Zinnfluormetalle durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Die Isomorphie dieser Verbindungen ist einer der Hauptgründe für die Annahme, dass Kieselerde und Zirkonerde SiO_2 und ZrO_2 und nicht SiO_3 und ZrO_3 sind.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Sie entsprechen dem Oxydul und der Zinnsäure.

Zinnsulfür.

Zinnsulfür: SnS oder SnS, erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür, oder einem Zinnoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse.

Zinnsulfid.

Zinnsulfid: SnS_2 oder SnS_2, entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine, bis zur Rothgluth erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold und wird zum Bronziren angewendet.

Musivgold.

Es ist eine Sulfosäure und bildet mit den Schwefelalkalimetallen leicht lösliche krystallisirbare Sulfosalze.

Zinnsulfid ist ein Bestandtheil des Zinnkieses, eines meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommenden Minerals von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, welches ausserdem noch Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält.

Legirungen des Zinns.

Legirungen des Zinns

Das Zinn legirt sich mit vielen Metallen sehr leicht, und ist ein Bestandtheil zahlreicher technisch angewandter Legirungen.

So sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Medaillen-Bronze Legirungen von Kupfer und Zinn. Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuen-Bronze. Britanniametall ist gewöhnlich eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon. Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei. Der Spiegelbeleg ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber, u. s. w.

Das gewöhnliche zu Geräthschaften verarbeitete Zinn ist stets mit etwas Blei legirt und enthält etwa $^1/_6$ des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

Titan.

Symb. Ti. Verbindungsgewicht = 25. Atomgewicht Ti^{IV} = 50. Specif. Gewicht?

Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

Das Titan kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem Eisen ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Glanze zu Titansäure verbrennt, schon bei 100° C. das Wasser zersetzt und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Es findet sich in der Natur nicht gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen, in mehreren Mineralien. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind folgende: Anatas und Rutil, Titansäure enthaltend; auch der Brookit enthält fast reine Titansäure; — Titanit: Kieselsaurer Kalk mit Titansäure; — Perowskit: Titansaurer Kalk; — Aeschynit, Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend, — und endlich Titaneisen: Titansaures Eisenoxydul.

Es wird am besten durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz erhalten.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Verhältnisse genauer.

Verbindungen des Titans.

Die wichtigeren sind folgende:

Titansäure,

Titansäure oder Titansäureanhydrid: TiO_2 oder $\text{Ŧi}\Theta_2$, kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor.

Als Rutil bildet sie denen des Zinnsteins isomorphe, gelblich- oder röthlichbraune, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems. Als Anatas bildet sie zwar ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt sie im rhombischen Systeme; sie ist demnach trimorph.

sie ist trimorph.

Künstlich dargestellt, ist sie entweder ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder sie stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man sie durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxyduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Die eigentliche Titansäure (Titansäurehydrat), durch Behandlung des Anhydrids mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der, mit Wasser verdünnten Lösung, mit Kalilauge dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnten Säuren. Seine Zusammensetzung soll der Formel $H_4Ti_2O_8$ oder $H_4\text{Ŧi}\Theta_4$ (analog der Kiesel- und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt er sich und lässt HTi_2O_5, nach Anderen $HTiO_3$ oder $H_2\text{Ŧi}\Theta_3$ zurück. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaurer Kalk und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich.

Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft, wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

Titanchlorid.

Titanchlorid, $TiCl_2$ oder $\text{Ŧi}Cl_4$, erhält man durch Glühen von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgas. Es ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum, dem Chlorkiesel und Zinnchlorid sehr ähnlich, durch Wasser sofort in Titansäure und Salzsäure sich zersetzend.

Fluortitankalium.

Fluortitankalium, TiF_2,KF oder $\text{Ŧi}F_4,2KF$; man erhält diese krystallisirte Verbindung bei der Behandlung von titansaurem Kalium mit Wasserstoff.

Wegen aller dieser Analogien betrachtet man das Titan mit Zinn, Silicium, Zirkon und Kohlenstoff als vierwerthig, Ŧi^{IV}.

Stickstofftitan: Ti_3N_2 oder Ŧi_3N_4, erhält man durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome von Ammoniakgas in violett-kupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanz. Es bestehen aber auch Verbindungen TiN ($\text{Ŧi}N_2$) und Ti_5N_3 (Ŧi_5N_6) und kann sich das Titan auch direct mit dem Stickstoff vereinigen. Cyanstickstofftitan: $Ti(C_2N), 3(TiN)$ oder $\text{Ŧi}(CN)_2, 3\text{Ŧi}N_2$, muss insofern besonders erwähnt werden, als sich diese Verbindung nicht selten in Hohöfenschlacken in kupferrothen, stark glänzenden Würfeln vorfindet. Stickstofftitan. Cyanstickstofftitan.

Tantal. Niobium.

Tantal Ta. Atomgewicht = 182. Niobium Nb. Atomgewicht = 94.

Diese Metalle sind sehr selten und ohne praktisches Interesse. Tantal wurde von Hatchet, Niobium von H. Rose entdeckt. Eigenschaften.

Die beiden finden sich als Säuren: Tantalsäure und Niobsäure, in Verbindung mit Basen in mehreren, unter dem Namen Tantalite oder Columbite zusammengefassten Mineralien, die im Ganzen selten, vorzugsweise bei Bodenmais in Bayern, in Schweden und Nordamerika gefunden werden. Mit Sauerstoff bilden diese Metalle der Zinnsäure ähnliche Säuren.

II. Edle Metalle.

Quecksilber, Hg. Silber, Ag. Gold, Au. Platin, Pt. Palladium, Pd. Iridium, Ir. Ruthenium, Ru. Rhodium, R. Osmium, Os.

Allgemeiner Charakter. Die edlen Metalle sind vor Allem durch ihr seltenes Vorkommen und ihre geringen Affinitäten zum Sauerstoff ausgezeichnet. Die meisten zeigen einen hohen Grad von Metallglanz und Politurfähigkeit, sie sind sehr strengflüssig, erst in den höchsten Hitzegraden etwas flüchtig, wenigstens zehnmal schwerer wie Wasser, einige davon zu den schwersten bekannten Körpern zählend, und die meisten schmiedebar und von grosser Zähigkeit. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Erhitzen nur wenig oder gar nicht und haben überhaupt eine geringe Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Sie Allgemeiner Charakter.

zersetzen daher auch das Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren.

Ihre Oxyde und Hydroxyde (Oxydhydrate) sind entweder schwache Basen, oder auch wohl Säuren, sie sind in Wasser unlöslich und verlieren meist schon durch blosses Glühen ihren Sauerstoff sehr leicht. Auch die Salze dieser Metalle sind im Allgemeinen wenig beständig, und es werden aus ihren Auflösungen die Metalle durch reducirende Agentien leicht regulinisch gefällt.

Von den edlen Metallen ist Silber entschieden einwerthig, Quecksilber wird für zweiwerthig, Gold für dreiwerthig und Platin mit den übrigen Platinmetallen für vierwerthig von der neueren Theorie angenommen.

Quecksilber.

Symb. Hg. Verbindungsgewicht = 100. Atomgewicht Hg = 200. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 100. Specif. Gewicht des Dampfes (atm. Luft = 1) 6·976 gefunden, 6·93 berechnet. 1 Atom = 2 Volum. 1 Atom = 1 Molekul. Specifisches Gewicht des flüssigen: 13·59.

Eigenschaften.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist, wie obige Zahl zeigt, $13\frac{1}{2}$ mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber kann übrigens leicht alle drei Aggregatzustände annehmen; es verdunstet nämlich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so fängt es bei 360° C. an zu sieden und verwandelt sich in ein farbloses Gas. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dass Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Individuen wie Barometermachern, Spiegelbelegern, Quecksilberminenarbeitern erklären, die den Quecksilberdämpfen sehr ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von — 39° C. gefriert es, d. h. es wird fest und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei — 39° C. fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden; ja schon in Polargegenden, bei Polarreisen sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen, die über + 350° C. liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines graues Pulver verwandelt. In solcher Vertheilung befindet es sich in der sogenannten grauen Quecksilbersalbe: *Unguentum cinereum*, mit Schweinefett innig verriebenes Quecksilber. Graue Quecksilbersalbe.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Die Verbindungen des Quecksilbers sind in der Hitze alle entweder als solche flüchtig, oder werden dabei zersetzt; beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron geben sie metallisches Quecksilber.

Vorkommen. Gediegen kommt es in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober: Schwefelquecksilber. Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; in neuerer Zeit sind aber auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt. Vorkommen.

Gewinnung. Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewendete Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser, eine Schwefelverbindung des Quecksilbers, wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu schwefliger Säure, und das frei werdende Quecksilber verflüchtigt sich ebenfalls, und verdichtet sich in den Verdichtungskammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspähnen und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder presst und hierauf destillirt, oder indem man es mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die fremden Metalle oxydiren Gewinnung.

und auflösen, ebenso freilich auch ein Theil des Quecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil bleibt aber ungelöst und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am längsten gekannten.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd. Beide verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig.

Quecksilberoxydul.

Hg_2O	$Hg_2\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 208.	Molekulargewicht = 416.

Quecksilberoxydul.

Schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt ($Hg_2O = Hg + HgO$ oder $Hg_2\Theta = Hg + Hg\Theta$). Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit kaustischem Kali, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxydulsalze.

Quecksilberoxydulsalze. Diatome Quecksilbersalze. Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos, krystallisirbar, haben ein hohes specifisches Gewicht, sind in Wasser als neutrale Salze löslich und besitzen in Lösung die Fähigkeit Lackmus zu röthen. Mit viel Wasser zerfallen einige in sich abscheidende gelbe basische Salze und in gelöst bleibende saure. Alle schmecken unangenehm metallisch und sind sehr heftige, gefährliche Gifte. Aus ihren Auflösungen wird durch sehr viele reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure, Kupfer und andere regulinische Metalle, durch Phosphor, Kohle, Zinnchlorür, Eisenvitriol und manche organische Verbindungen, Quecksilber gefällt.

Kali und Ammoniak fällen daraus Quecksilberoxydul; Salzsäure und lösliche Chlormetalle Quecksilberchlorür; Jodkalium Quecksilberjodür; Schwefelwasserstoff schwarzes Quecksilbersulfür.

In der Natur finden sich Quecksilberoxydulsalze nicht; man erhält sie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxydul in den betreffenden Säuren, oder auch wohl durch doppelte Zersetzung.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Salpetersaures Quecksilberoxydul: $Hg_2NO_6 + 2$ aq. oder $Hg_2O, NO_5 + 2$ aq. oder $Hg_2 2N\Theta_3 + 2H_2\Theta$. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Wie aus diesen Formeln folgt, ersetzen in den Oxydulsalzen 2 Verbindungsgewichte Hg 1 Verbindungsgewicht H, oder 2 Atome Hg = 400 Gewichtstheile 2 Atome H = 200 Gewichtstheile; Hg_2 als Doppelatom ist sonach in den Quecksilberoxydulsalzen zweiwerthig. Die Quecksilberoxydulsalze sind diatome Quecksilbersalze.

Grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser in ein anomales Salz, welches gelöst bleibt, und gelbe anomale, sogenannte basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung, die niederfallen.

Aus der Auflösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in der Medicin und Pharmacie unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannt ist. Dieses Präparat besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxydul, scheint aber auch noch eine Verbindung von basischem Salz mit Ammoniak zu enthalten, wenigstens enthält es Ammoniak und Salpetersäure, die darin chemisch gebunden sind. Mercurius solubilis Hahnemanni.

Das normale salpetersaure Quecksilberoxydul erhält man durch Behandlung von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte. Beim Erwärmen findet die Bildung basischer Salze statt.

Quecksilberoxyd.

HgO	$Hg\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 108. Molekulargewicht = 216.

Dieses Oxyd stellt entweder ein schön hochrothes, schweres, krystallinisches, bröckliches Pulver, oder grössere Stücke dar, die beim Zerreiben sich in ein rothgelbes Pulver verwandeln, oder es ist, durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In Wasser ist es etwas löslich und sehr giftig. In der Medicin findet es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber*, als äusserliches und innerliches Heilmittel Anwendung. Es ist eine ziemlich starke Salzbasis. Quecksilberoxyd.

Man erhält es durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischen Quecksilberoxyd bedeckt; es wird aber dabei nur wenig Quecksilberoxyd gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des

salpetersauren Quecksilberoxyds, oder durch Fällen einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali.

Quecksilberoxydsalze.

Quecksilberoxydsalze. Monatome Quecksilbersalze. Die Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, mit Ausnahme einiger basischer Salze, die eine gelbe Farbe zeigen. Die normalen sind grösstentheils in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer, schmecken widrig metallisch und sind sehr heftige Gifte. Auch von den Oxydsalzen werden einige durch viel Wasser in sogenannte saure und basische Salze zersetzt, von denen erstere gelöst bleiben, letztere aber niederfallen. Beim Glühen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Ihre wässerigen Lösungen werden grösstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilberoxydulsalze; zuweilen geht der Reduction zu Metall jene zu Oxydul voraus. Die in Wasser nicht löslichen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure.

Mit Ammoniak bilden einige davon Doppelsalze, andere haben grosse Neigung, sich mit einem Ammoniakrest, NH_2 (Amid), zu Verbindungen zu vereinigen, die zuweilen beim Vermischen derselben mit Ammoniak niederfallen. Kali fällt aus den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gelbes Quecksilberoxyd; schwefelsaure Salze gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd; Jodkalium rothes Quecksilberjodid; Schwefelwasserstoff erzeugt anfänglich einen weisslich-gelben, dann einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

Man erhält sie durch Auflösen des Oxydes oder des Metalls in Säuren unter Erwärmen, oder endlich durch reciproke Affinität.

Besondere Erwähnung verdienen folgende:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $Hg_2S_2O_8$ oder $2\,HgO,S_2O_6$ oder $HgS\Theta_4$. Schwere, weisse Masse, beim Erhitzen sich gelb und roth färbend, beim Glühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfallend. Mit viel Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz, welch letzteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Mit Chlornatrium erhitzt, setzt es sich in schwefelsaures Natrium und sublimirendes Quecksilberchlorid um; dieselbe Zersetzung findet bei der Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt: $Hg_2S_2O_8 + 2\,NaCl = Na_2S_2O_8 + 2\,HgCl$ oder $HgS\Theta_4 + 2\,NaCl = Na_2S\Theta_4 + HgCl_2$. Man verwendet dieses Salz daher auch zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen und stellt es fabrikmässig, durch Kochen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dar.

Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd. Turpethum minerale.

Ein basisches, in der Pharmacie auch unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes schwefelsaures Salz, wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist $Hg_6S_2O_{12}$ oder $Hg_3S\Theta_6$. Es

kann auch wohl betrachtet werden als eine Verbindung von normalem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd, in welcher Auffassung seine Formel: $Hg_2S_2O_8 . 4HgO$ oder $HgS\Theta_4 . 2Hg\Theta$ zu schreiben ist.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $HgNO_6 + 8$ aq. oder $HgO, NO_5 + 8$ aq. oder $Hg2N\Theta_3 + 4H_2\Theta$. Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Abkühlen der concentrirten Lösung auf — 15° C., in grossen, farblosen rhombischen Krystallen erhalten. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure erhält man ein basisches Salz in wasserhellen Krystallen, die bei der Behandlung mit Wasser in ein noch basischeres Salz, ein gelbes Pulver, übergehen.

In den Quecksilberoxydsalzen fungiren 1 At. Hg = 200 Gewichtstheilen als zweiwerthiges Element; 200 Gewichtstheile ersetzen 2 Gewichtstheile Wasserstoff. Die Quecksilberoxydsalze sind monatom.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Dieselben zählen zu den in praktischer Beziehung wichtigsten Quecksilberverbindungen.

Quecksilberchlorür.

Syn. Calomel. *Hydrargyrum muriaticum mite.*

Hg_2Cl	Hg_2Cl_2
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 235·5. Molekulargewicht = 471.

Diese als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich als sehr seltenes Mineral, unter dem Namen Quecksilber-Hornerz in der Natur. Auf künstlichem Wege erhalten, stellt es entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig-krystallinische, durchscheinende Masse, oder Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblich weisses Pulver dar. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (specifisches Gewicht Wasserstoff = 1) ist = 117·75. Es ist aber wahrscheinlich, dass bei der Vergasung Dissociation stattfindet, und der Dampf ein Gemenge von Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf ist. Am Lichte färbt es sich gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilber-Hornerz.

im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässeriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewandten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen. Es scheint dabei der im Körper jedenfalls vorhandene active Sauerstoff, durch welchen eine Oxydation des Chlornatriums zu Natron und eine Uebertragung des freiwerdenden Chlors auf das Chlorür bewirkt wird ($Hg_2Cl + NaCl + O = 2\,HgCl + NaO$ oder $Hg_2Cl_2 + 2\,NaCl + \Theta = 2\,HgCl_2 + Na_2\Theta$), sowie auch das Albumin des Blutes, durch welches der Calomel in Sublimat und Quecksilber verwandelt wird, eine Rolle zu spielen.

Darstellung des Calomels, a. auf nassem Wege,

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

$$Hg_2NO_6 + NaCl = NaNO_6 + Hg_2Cl,$$

oder: $$Hg_2\,2N\Theta_3 + 2\,NaCl = 2(NaN\Theta_3) + Hg_2Cl_2.$$

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. — b. Auf trockenem Wege erhält man Calomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten, faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete wirkt milder, als das auf nassem Wege bereitete. Auch durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilber mit Kochsalz wird Calomel fabrikmässig dargestellt. Bei der gewöhnlichen Sublimationsmethode ist der Vorgang:

b. auf trockenem Wege.

$$HgCl + Hg = Hg_2Cl,$$

oder: $$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2;$$

und bei der letzteren: $Hg_2S_2O_8 + 2Hg + 2NaCl = 2Hg_2Cl + Na_2S_2O_8$ oder $HgS\Theta_4 + Hg + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + Na_2S\Theta_4$. Auch auf nassem Wege kann man Calomel nach einer anderen Methode und zwar krystallisirt erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf + 50 bis 60° C. erwärmt ist, schwefligsaures Gas leitet: $4HgCl + S_2O_4 + 4HO = 2HCl + 2Hg_2Cl + H_2S_2O_3$ oder $2HgCl_2 + S\Theta_2 + 2H_2\Theta = 2HCl + Hg_2Cl_2 + H_2S\Theta_4$.

Quecksilberchlorid.

Syn. Aetzsublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus.*

$HgCl$	$HgCl_2$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Verbindungsgewicht = 135·5	Molekulargewicht = 271.

Aus einer wässerigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange weisse, glänzende Prismen des rhombischen Systems; das durch Sublimation dargestellte: weisse durchscheinende schwere Massen von grobkörnigem Bruche. Es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° C. unzersetzt: es kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (Wasserstoff = 1) ist 135·5. Hieraus ergiebt sich, dass, während 1 At. Quecksilber in freiem Zustande 2 Volumina repräsentirt, es im Quecksilberchloride nur den Raum von 1 Vol. einnimmt. Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung röthet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Es wirkt innerlich als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässerige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxydsalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchloride Chlor und verwandeln es in Chlorür, oder in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt. **Quecksilberchlorid.**

Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus seiner Auflösung einen weissen Niederschlag: NHg_2H_2Cl oder $N\text{Hg}''H_2Cl$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Verbindungsgewichte H durch 2 Verbindungsgewichte Hg (oder 2 Atome H durch 1 Atom Hg'') vertreten sind (Bimercurammoniumchlorid, unschmelzbarer weisser Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Das unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus* oder weisser Quecksilber-Präcipitat bekannte pharmaceutische Präparat ist ein **Mercurius praecipitatus albus.**

weisser Niederschlag, der durch Fällung eines Gemisches von Sublimat- und Salmiaklösung durch kohlensaures Natron erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch haben die neueren Pharmakopöen dieses Präparat nicht mehr aufgenommen, und verstehen unter weissem Präcipitat das aus Sublimatlösung durch kaustisches Ammoniak gefällte Präparat.

Darstellung. Das Quecksilberchlorid wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt: $Hg_2S_2O_8 + 2NaCl = 2HgCl + Na_2S_2O_8$ oder $HgS\Theta_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2S\Theta_4$. Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

Anwendung. Der Sublimat ist ein innerlich und äusserlich angewandtes Arzneimittel; ausserdem wird er gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere u. dgl. in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulniss zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder Sublimatlösung einspritzt. Eine sehr interessante Anwendung hat er ferner zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen gefunden, indem man derartiges Holz mit Sublimatlösung tränkt, ein Verfahren, welches unter dem Namen „Kyanisiren" bekannt, seinem Zwecke vollkommen entspricht, aber in seiner Anwendung im Grossen am Kostenpunkte Schwierigkeit findet. Wie in allen diesen Fällen der Sublimat wirkt, wird erst in der organischen Chemie bei den Gährungstheorien erörtert werden. Auch zur Vertreibung des Ungeziefers aus Betten u. dergl. wird er angewendet.

Quecksilberjodür. **Quecksilberjodür**: Hg_2J oder Hg_2J_2. Schweres, schmutzig grünes Pulver, beim Erhitzen sich in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzend, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich. Schwärzt sich am Lichte. Wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod, und auf nassem Wege: durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkalium erhalten.

Quecksilberjodid, **Quecksilberjodid**: HgJ oder HgJ_2. Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

merkwürdige Dimorphie desselben. In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum, und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung, mit einer Nadel, Federfahne oder dgl. unter Bewegung, gleichsam ruckweise roth werden und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starken Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelverbindungen bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium scheidet sich ein Theil desselben in schönen rothen Quadratoctaëdern ab. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (100 Thle. Quecksilber auf 127 Thle. Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexico als Mineral aufgefunden. Es findet als Arzneimittel und als Farbe Anwendung.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich und proportional, nämlich Hg_2Br oder Hg_2Br_2 Quecksilberbromür und $HgBr$ oder $HgBr_2$ Quecksilberbromid. Von den Verbindungen mit Fluor ist das Quecksilberfluorür: Hg_2F oder HgF_2, dargestellt. Verbindungen des Quecksilbers mit Brom und Fluor.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel bekannt; sie sind den Qxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Hg_2S oder Hg_2S = Quecksilbersulfür,
$Hg\ S$ oder $Hg\ S$ = Quecksilbersulfid.

Quecksilbersulfür, Quecksilbersubsulfuret oder Halb-Schwefelquecksilber, erhält man durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Behandlung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt. Quecksilbersulfür.

Quecksilbersulfid oder Sulfuret kann in einer schwarzen und in einer rothen krystallisirten Modification erhalten werden. Quecksilbersulfid.

In der schwarzen amorphen Modification erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber als sogenannten *Aethiops mineralis*, ein als Arzneimittel angewandtes Präparat, ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas. Aethiops mineralis.

In der rothen Modification bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig rothes Pulver geben. Zinnober.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem schweflige Säure entweicht und das freiwerdende Queck-

silber sich verflüchtigt. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus dem natürlich vorkommenden Zinnober. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Man kann den Zinnober auf mehrfache Weise künstlich darstellen, so durch Sublimation der schwarzen Modification, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Quecksilber, endlich auf nassem Wege durch Digestion der schwarzen Modification mit Fünffach-Schwefelkalium, oder Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Der Zinnober ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und wird auch als Arzneimittel angewendet. Der zu diesem Zwecke gebrauchte, künstlich bereitete führt in der Pharmacie die Bezeichnung *Cinnabaris facticia*.

Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen.

Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei einer Quecksilberoxydlösung, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach der Formel $HgNO_6, 2HgS$ oder $Hg2N\Theta_3, 2HgS$, bei Anwendung von Quecksilberchlorid, nach der Formel $HgCl, 2HgS$ oder $HgCl_2, 2HgS$ zusammengesetzt ist.

Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun und endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff ist für die Quecksilberoxydsalze charakteristisch; es dient namentlich zur Erkennung des Quecksilberoxyds und zur Unterscheidung desselben vom Oxydul, in dessen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenquecksilber, dessen Formel $4HgS, HgSe$ oder $4HgS, HgSe$ zu sein scheint und eine grauschwarze, metallglänzende, derbe Masse darstellt. Findet sich vorzugsweise in Mexico.

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Stickstoff-Quecksilber.

Stickstoffquecksilber: Hg_3N oder Hg_3N_2. Roth- bis schwarzbraunes Pulver, beim Erhitzen mit grosser Gewalt und Feuererscheinung explodirend. Auch schon durch heftigen Stoss explodirt es. Man erhält es durch Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 150° C.

Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame. Amalgame.

Die Eigenschaften und namentlich der Aggregatzustand dieser Amalgame sind abhängig von ihrem Gehalte an Quecksilber. Bei sehr vorwaltendem Quecksilber sind sie flüssig oder breiartig; bei Vorwiegen der anderen Metalle sind sie fest. In überschüssigem Quecksilber aber sind sie alle löslich.

Sehr häufig werden die Amalgame auf directem Wege durch blosses Zusammenbringen der Metalle dargestellt.

Natriumamalgam, durch Zusammenreiben von 30 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Natrium erhalten, ist ein silberweisses, festes Amalgam, welches gegenwärtig in der organischen Chemie zur Hervorrufung gewisser Zersetzungen, z. B. zur Elimination des Broms aus organischen Verbindungen und zur Einführung des Wasserstoffs (bei Gegenwart von Wasser) in solche, mehrfach angewendet wird. Natriumamalgam.

Ein Kupferamalgam ist eine plastische, fest-weiche Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewendet wird; dasselbe gilt von Cadmiumamalgam. Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man zum Belegen unserer Spiegel anwendet, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt im Mineralreiche als ein seltenes Silbererz vor.

Silber.

Syn. Ag. Verbindungsgewicht = 108. Atomgewicht Ag = 108.
Specif. Gewicht = 10·57.

Das Silber in compaktem Zustande ist bekanntlich ein schön weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und schönem Klange. Es ist chemisch rein sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher wie Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Blattsilber) und zu sehr feinen Drähten ausziehen. 6 Centigramm Silber geben einen 125 Meter langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 Kilogramm. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber lässt Licht von blau-grüner Farbe durch. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen; es schmilzt erst bei einer Temperatur, welche man auf etwa 1000° C. des hunderttheiligen Thermometers schätzt. Eigenschaften.

An der Luft, auch an feuchter, vorausgesetzt, dass sie nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, verändert es sich nicht und behält seinen Glanz unverändert bei; auch beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Wird es an der Luft geschmolzen, so absorbirt es eine beträchtliche Menge Sauerstoff, welche es aber beim Erkalten unter einem eigenthümlichen Geräusch: dem sogenannten Spratzen des Silbers, vollständig wieder abgiebt. Auch das Wasser vermag es, wie alle edlen Metalle, weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Von den Hydraten der Alkalien und von salpetersauren Alkalien wird es in der Hitze nicht angegriffen; deshalb wendet man in der praktischen Chemie Silbertiegel und Silberkessel an, wenn man Körper mit Kali oder Salpeter, oder einem Gemisch von beiden zu schmelzen hat, da Platingefässe durch diese Substanzen stark angegriffen werden.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es ebenfalls nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte, und von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, zu Silbersalzen aufgelöst.

So gering die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist, so grosse Affinitäten zeigt es zu Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Mit den Salzbildnern verbindet es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur; Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräthe sich in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien, an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, schwärzen.

Aus seinen Verbindungen im fein vertheilten Zustande reducirt, ist es ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Es kann auch in Würfeln und Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur gediegen, zuweilen in Würfeln und anderen Formen des tesseralen Systems; ausserdem vererzt: an Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Arsen, Schwefel etc. gebunden, ist aber noch nicht als Oxyd gefunden.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers im Grossen durch den Silberhüttenbetrieb ist eine nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschiedene, und es sind die dabei in Anwendung kommenden Methoden ziemlich verwickelter Art. Wie man aus silberhaltigem Bleiglanz es durch das sogenannte Abtreiben gewinnt, wurde bereits S. 604 auseinandergesetzt. Auch andere arme Silbererze werden durch die sogenannte Bleiarbeit absichtlich mit geröstetem Bleiglanz zusammengeschmolzen und dadurch silberhaltiges Blei erhalten, welches dann wie oben weiter behandelt wird.

Eine andere Methode, welche bei bleifreien und reichen Silbererzen in Anwendung kommt, ist das Amalgamationsverfahren, dessen wesentliche Momente folgende sind: Durch Rösten der fein gemahlenen Erze mit Chlornatrium wird das darin enthaltene Silber in Chlorsilber verwandelt. Dieses wird durch Eisen zu fein vertheiltem Silber reducirt und letzteres durch Quecksilber unter heftiger Bewegung und Rotation in den Amalgamirtonnen, wobei alles Silber vom Quecksilber aufgenommen wird, in Silber-Amalgam verwandelt. Dieses Amalgam, nachdem es gesammelt und ausgewaschen ist, wird der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in die Vorlagen übergeht und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt (Tellersilber). Es werden übrigens noch mehrere andere Methoden zur Ausbringung des Silbers benutzt. Für den Zweck dieses Werkes wird aber die Erwähnung der obigen genügen.

Geschichtliches. Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Geschichtliches.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

Ag_2O oder $Ag_4\Theta$ = Silberoxydul,
$Ag\,O$ „ $Ag_2\Theta$ = Silberoxyd,
$Ag\,O_2$ „ $Ag\,\Theta$ = Silbersuperoxyd.

Alle diese Oxyde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie schon durch Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig verlieren und zu Metall reducirt werden. Auch durch das Licht und reducirende Agentien werden sie sehr leicht zersetzt. Besondere Erwähnung verdienen das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd. Das Silberoxydul, ein schwarzes Pulver, ist sehr wenig gekannt.

Silberoxyd.

AgO	$Ag_2\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 116. Molekulargewicht = 232.

Dunkelbraunes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist und ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction ertheilt. Durch Erhitzen, und durch das Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt es in Silber und Sauerstoff, auch durch viele organische Substanzen und anorganische Reductionsmittel wird es reducirt. Es ist eine starke Salzbasis und neutralisirt Silberoxyd.

die stärksten Säuren vollständig, indem es mit ihnen neutral reagirende Salze bildet.

Man erhält Silberoxyd, durch Fällen eines löslichen Silbersalzes mit Kali, oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch. Beim Verdunsten einer Aetzkali enthaltenden, ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, kann es in violetten Krystallen erhalten werden.

Verbindungen des Silbers mit Oxysäuren.
Silbersalze.

Silbersalze.

Die meisten Silbersalze sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos (dreibasisch-phosphorsaures Silber ist gelb), sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässerigen Auflösungen röthen Lackmus, wenn die Salze neutral sind nicht, schmecken unangenehm metallisch und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist, und lassen metallisches Silber zurück. Die Silbersalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze und durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fällen daraus Silberoxyd; Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber; Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber; Schwefelwasserstoff Schwefelsilber; Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak; in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält sie durch Auflösen des Metalls oder Oxydes in den betreffenden Säuren oder durch doppelte Affinität.

Namentliche nähere Erwähnung verdienen hier folgende:

Kohlensaures Silberoxyd.

Kohlensaures Silber. Kohlensaures Silberoxyd. Silbercarbonat. $Ag_2C_2O_6$ oder $2AgO, C_2O_4$ oder $Ag_2\Theta\Theta_3$. Blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver, oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber.

Wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali dargestellt.

Schwefelsaures Silberoxyd.

Schwefelsaures Silber. Schwefelsaures Silberoxyd. Silbersulfat: $Ag_2S_2O_8$ oder $2AgO,S_2O_6$ oder $Ag_2S\Theta_4$. Weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser ziemlich schwierig löslich. Wird erst in sehr starker Hitze zersetzt, wobei geschmolzenes Silber zurückbleibt.

Wird durch Auflösen des Silbers in kochend heisser Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt, auch durch Abdampfen des salpetersauren Silbers mit Schwefelsäure.

Salpetersaures Silberoxyd.

Salpetersaures Silber. Salpetersaures Silberoxyd. Silbernitrat. Silbersalpeter. Höllenstein. *Lapis infernalis*: $AgNO_6$ oder AgO,NO_5 oder $AgN\Theta_3$. Farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems, die sich am Lichte, namentlich im Sonnenlichte und bei Gegenwart organischer Substanzen durch Reduction schwärzen. Ist in Wasser leicht löslich und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist. Seine Eigenschaft, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, benutzt man, um mittelst der sogenannten chemischen Dinte: einer Auflösung von salpetersaurem Silber, Wäsche und Leinen zu zeichnen. Chemische Dinte.

Beim Erwärmen schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Geschmolzen und in Stängelchenform gegossen, findet es unter dem Namen Höllenstein, *Lapis infernalis*, in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Lapis infernalis. Wird es noch stärker erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silber verwandelt, und dann unter Entweichen allen Sauerstoffs und Stickstoffs in metallisches Silber übergeht.

Man erhält es durch Auflösen von chemisch reinem Silber in concentrirter Salpetersäure, und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Dieses Salz findet gegenwärtig eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Photographie und in der Silberspiegelfabrikation.

Knallsilber.

Silberoxyd-Ammoniak. Knallsilber. Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem kaustischen Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch blosse Reibung, durch Stoss und dergl., im trockenen Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, ist, wie dies leicht zu erklären ist, bisher noch nicht gelungen. Wahrscheinlich ist seine Formel NH_3,AgO oder $2NH_3,Ag_2\Theta$.

Man erhält Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak, und Zusatz von reinem kaustischen Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter vertheilt werden.

Silbersuperoxyd.

AgO_2	$Ag\Theta$
Verbindungsgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Verbindungsgewicht = 124. Molekulargewicht = 124.

Silbersuperoxyd.

Schwarze, metallglänzende Octaëder, oder ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Im reinen Zustande erhält man es durch Einwirkung von activem Sauerstoff oder Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein so gewonnen enthält es etwas Salpetersäure.

Haloidsalze des Silbers.

Chlorsilber.

Chlorsilber: $AgCl$. Kommt im Mineralreiche als ein sehr seltenes Silbererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich, durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt, schmilzt es leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in kaustischem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab; auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure wird es beim

Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron und in Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali; im frisch gefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker, oder Milchzucker.

Da es in verdünnte Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist, so erhält man auch aus den verdünntesten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösungen, durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle noch einen Niederschlag, der sämmtliches Silber als Chlorsilber enthält. Man benutzt diese Thatsache zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Silbers, und umgekehrt auch des Chlors in den Chlormetallen.

Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch-reinem Silber.

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung reinen, d. h. chemisch-reinen Silbers. Das gewöhnliche verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut ausgewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemischreines Silber als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Auch nach einer der übrigen obenerwähnten Methoden kann es reducirt werden.

Chlorsilber soll im Meerwasser vorkommen.

In neuerer Zeit will man Spuren von Chlorsilber im Meerwasser aufgefunden haben. Sein Aufgelöstsein würde hier durch den Kochsalzgehalt des Seewassers vermittelt sein.

Man erhält Chlorsilber durch Erhitzen von Silber im Chlorgasstrome, somit durch directe Vereinigung; einfacher aber durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei abgehaltenem Lichte.

Bromsilber.

Bromsilber: $AgBr$. Wurde in Mexico als ein Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde*, oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems, oder krystallinische Körner von blass-olivengrüner Farbe.

Künstlich, durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich aber in Ammoniak und unterschwefligsauren

Alkalien. Am Lichte wird es durch Reduction violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber.

Jodsilber: Ag J. Auch diese Verbindung ist natürlich krystallisirt in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden. Sie bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweissen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und auch in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber und wird durch Chlor und Salzsäure in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Fluorsilber.

Fluorsilber, AgF im geschmolzenen, AgF + 4 aq. oder AgF + $2H_2\Theta$ im krystallisirten Zustande, ist eine sehr leicht lösliche, unbeständige Verbindung.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel. Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt; sie ist dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

Schwefelsilber findet sich natürlich als Silberglanz.

Schwefelsilber: AgS oder Ag_2S. Findet sich als Silberglanz, ein im tesseralen System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanz und schwärzlich grauer Farbe; kommt übrigens auch amorph als Silberschwärze vor.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefässen. Das Schwefelsilber verbindet sich mit mehreren anderen Schwefelmetallen, und mit Schwefelarsen und Schwefelantimon. Die Rothgültigerze sind derartige natürlich vorkommende Verbindungen.

Silber und Antimon. Eine natürlich vorkommende Legirung des Silbers mit Antimon ist das Spiessglanzsilber.

Nach der Zusammensetzung aller seiner Verbindungen ist das Silber ein entschieden einwerthiges Metall.

Legirungen des Silbers.

Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Münzen u. dgl. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, da das reine zu weich ist und leicht abgegriffen und abgenutzt sein würde, sondern stets mit Kupfer legirt, wodurch es einen höhern Härtegrad erlangt. Legirungen des Silbers.

Unser verarbeitetes Silber ist daher eine Legirung von Silber und Kupfer. Nächst diesen Legirungen des Silbers sind die mit Gold zu erwähnen, von denen beim Golde die Rede sein wird.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

Man ertheilt den Kupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weisssieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Alle älteren Silbermünzen, wie Brabanter-, sogenannte Laubthaler, Kronenthaler, enthalten Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt.

Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird durch hineingestelltes Kupfer das Silber niedergeschlagen, und aus der nun nur noch Kupfervitriol enthaltenden Lösung dieser durch Abdampfen als Nebenproduct gewonnen.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden. Silberamalgam.

Eine natürlich vorkommende Legirung des Silbers mit Antimon ist das Mineral Spiessglanzsilber.

Versilberung.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung und die galvanische Versilberung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Erstere besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Potasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: eine Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Versilberung von Glas.

Auch Glas kann versilbert werden. Die dazu dienende Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron vermischte Auflösung von salpetersaurem Silber, die mit einer Lösung von Milchzucker, oder gewissen anderen organischen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, das Silber auf sorgfältig gereinigte Glasflächen als Spiegel absetzt. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, Spiegel, die statt mit Zinnfolie mit einer Silberschicht belegt werden, und deren Fabrikation bereits eine ziemliche Ausdehnung erreicht hat. Ganz besonders werthvoll sind derartige Spiegel für optische Zwecke.

Gold.

Symb. Au. Verbindungsgewicht = 196·7. Atomgewicht Au^{III} = 196·7.
Specif. Gewicht 19·5.

Eigenschaften.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste.

Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur $^1/_{20000}$ Linie beträgt und die Licht mit grüner Farbe durchlassen (Blattgold); es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 146 Meter langer feinster Golddraht nur 6 Centigrm. wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Es kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit, und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. An der Luft, wenn es rein ist, verändert es sich in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich in Jod bei Gegenwart von Wasser, oder auch wohl von Aether im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, zu Goldjodür auf. Auch durch blosse Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Aether.

Vorkommen. Kommt meist gediegen in der Natur vor, doch findet es sich auch in Verbindung mit anderen Metallen. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde sind in Südamerika, Sibirien (am Ural- und Altaigebirge), Californien und Australien. Von diesen sind die australischen wohl die reichhaltigsten. Es kommt hier im Quarzsande vor und zwar in kleinen Blättchen, oder abgerundeten Körnern, doch hat man am Ural ein Mal einen 72 Pfund schweren Goldklumpen gefunden. **Vorkommen.**

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkommendes gediegenes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt, in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits weiter oben erwähnt.

Gewinnung. Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Das in Bleierzen, immer gleichzeitig mit Silber, vorkommende Gold wird mit ersterem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man ersteres durch den bereits oben beim Silber beschriebenen Affinirungsprocess, indem man nämlich das **Gewinnung.**

goldhaltige Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure löst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt; oder durch die Quartation (Quartscheidung): Silber von mindestens 1/4 Goldgehalt (daher der Name Quartscheidung) wird in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei ebenfalls Gold zurückbleibt und Silber als salpetersaures Silber sich auflöst. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit sehr vorwaltendem Gold, wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Bei sehr goldarmen Erzen, den goldhaltigen Arsenikabbränden u. dgl., hat man mit Erfolg versucht, es durch Chlorwasser, oder eine Mischung von Chlorkalk und Salzsäure auszuziehen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchymisten. Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid, und im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts schon wurde der Goldpurpur zur Darstellung des rothen Glases angewendet.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Goldes bekannt, nämlich ein Goldoxydul, AuO oder $Au_2\Theta$, und ein Goldoxyd, AuO_3 oder $Au_2\Theta_3$.

Keines dieser Oxyde kann auf directe Weise dargestellt werden, beide sind für sich in der Hitze reducirbar.

Goldoxydul.

Goldoxydul: AuO oder $Au_2\Theta$, ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird; Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze.

Es entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd.

Goldoxyd: AuO_3 oder $Au_2\Theta_3$, auch Goldsäure genannt, ist ein braunes Pulver, sich in der Hitze und theilweise schon am Lichte reducirend, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Vermischen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation und Kochen.

Haloidsalze des Goldes. Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

Goldchlorid.

Goldchlorid: $AuCl_3$. Diese Chlorverbindung ist in der gewöhnlichen, durch Auflösung des Metalls in Königswasser erhaltenen Goldauflösung enthalten. Es ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe, und auch in Alkohol

und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle, $AuCl_3, HCl + 6$ aq. oder $AuCl_3, HCl + 3 H_2\Theta$, eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure.

Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Goldchlorid einen Theil des Chlors und verwandelt sich in das gelblichweisse **Goldchlorür:** $AuCl$; bei stärkerer Hitze zerfällt es in Gold und Chlorgas.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben und es wird aus ihr durch die meisten reducirenden Agentien das Gold als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold, und beim Auflösen des Metalls in Königswasser. Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Von sonstigen Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold: AuS_3 oder Au_2S_3, ein in Schwefelkalium leicht lösliches schwarzes Pulver, welches durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird. Schwefelgold.

Tellurgold findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Schrifterz, nach der Formel $AgTe, 2 AuTe_3$ oder Ag_2Te, Au_2Te_3 zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend. Tellurgold.

Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Nach Einigen wäre es eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak, nach Anderen enthielte es Stickstoffgold. Knallgold.

Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein, Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porzellan- und Goldpurpur.

Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man, da er nach verschiedenen Bereitungsweisen von verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, noch nicht im Klaren. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar, und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Nach der Zusammensetzung seines Chlorids etc. erscheint das Gold als dreiwerthiges Metall.

Legirungen des Goldes.

Goldlegirungen.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet namentlich auch mit Quecksilber bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dgl., und zwar deshalb, weil es zu weich ist und sich sehr bald abnutzen würde. Das verarbeitete Gold ist meist mit Kupfer, oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt und gleichzeitig leichter schmelzbar wird. So wie dies beim Silber der Fall ist, ist auch der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, namentlich gilt dies von den Goldmünzen.

Die Goldmünzen sind mit Silber oder Kupfer, oder auch wohl mit beiden zugleich legirt.

Blattgold.

Ausser zu Münzen u. dergl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien ausgeschlagenes Gold, man verwendet dazu beinahe chemisch reines, nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer.

Vergoldung.

Vergoldung. Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie die der Versilberung. Nämlich:

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von feinvertheiltem Gold, oder Niederschlagen des Goldes aus seinen Lösungen auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in welche der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine, mit Natronlauge versetzte Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, die man in das zu vergoldende Glasgefäss, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

Platin.

Symb. Pt. Verbindungsgewicht = 98·7 Atomgewicht Pt^{IV} = 197·4. Specif. Gewicht 21·5.

Eigenschaften

Das Platin kann in vier verschiedenen Zuständen erhalten werden: geschweisst, geschmolzen, als sogenannter Platinmohr, und als Platinschwamm.

Die Eigenschaften des compacten Platins sind folgende:

a. des compacten Platins.

Dasselbe hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweissten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher, ebenso weich als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohem Grade geschmeidig, hämmerbar, schweissbar und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen; es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthvoll macht. Es schmilzt aber in einem Kalktiegel mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens.

An der Luft verändert es sich nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Geringsten angegriffen. Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platingefässen für die praktische Chemie, deshalb dampft man z. B. die englische Schwefelsäure in Platinkesseln ein, verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in Münzscheidereien, u. s. w.

Von Königswasser aber wird es leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefässe stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird dadurch sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platin nicht zwischen Kohlen erhitzen.

b. des fein vertheilten Platins. Platinmohr.

Mit dem Namen Platinmohr bezeichnet man Platin im Zustande ausserordentlich feiner Vertheilung, wie man es durch Reduction gewisser Verbindungen desselben auf nassem Wege erhält. Der Platinmohr ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt. Es giebt verschiedene Methoden seiner Darstellung. Eine der am häufigsten angewandten besteht darin, eine Lösung von Platinchlorür in Kalilauge mit Alkohol zu vermischen. Auch durch Reduction von Platinchlorid mittelst Zinks, metallischen Eisens, oder mittelst Zuckers und kohlensauren Natrons wird es nicht selten dargestellt.

Platinschwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Drucke sich zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält es in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption scheint aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung dieses Sauerstoffs in die allotropische Modification desselben, welche wir Ozon oder activen Sauerstoff nennen, begleitet zu sein, denn das feinzertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche, den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammonium verwandeln, dass man in die Flasche einen, zu einer Spirale aufgewickelten dicken erhitzten Platindraht wiederholt einführt; ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich oxydiren,

sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn es wird dabei bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Giebt man auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wiederholt die glühende Platinspirale ein und schüttelt, so nimmt alsbald auch das Wasser die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen Ursache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's Glühlampe.

Bringt man in der in Fig. 176 versinnlichten Weise über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe, eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten. Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 177 versinnlichten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Fig. 176.



Fig. 177.



Wenn man eine dünne Platindrahtspirale über dem Brenner einer einfachen Bunsen'schen Gaslampe aufhängt und dieselbe anzündet, so geräth die Platinspirale natürlich alsbald ins Glühen. Dreht man nun den Gaszuleitungshahn rasch ab, so dass die Flamme verlischt und öffnet ihn sofort wieder, so versetzt das ausströmende Leuchtgas die Spirale sofort wieder ins Glühen und dieselbe fährt fort zu glühen. Ebenso geräth ein dünnes Platinblech, in der Gasflamme zum lebhaften Glühen erhitzt, wieder ins Glühen, wenn man, so lange das Blech noch heiss ist, Leuchtgas darauf strömen lässt.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch oxydirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Veränderung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft desselben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes Platin ähnliche Wirkungen ausübt, und überdies eine blosse Verdichtung des Sauerstoffs seine so sehr gesteigerten Affinitäten nicht genügend zu erklären vermöchte. Die wichtigen Beobachtungen, die von Schönbein

über die Bildungsweisen des Ozons gemacht wurden, lassen keinem Zweifel Raum, dass das Platin in der That die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln; sie ergeben aber ferner noch, dass es als Platinmohr mit anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

Man hat früher diese merkwürdigen Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, als durch seine blosse Gegenwart hervorgerufen angesehen und sie katalytische oder Contactwirkungen genannt. Was nun seine oxydirenden Wirkungen anbetrifft, so ist durch die Entdeckung einer allotropischen Modification des Sauerstoffs und das Studium seiner Bildungsweisen, der Schleier etwas gelüftet. Noch zu erklären bleibt aber eine andere Wirkung des Platins, die, bei höherer Temperatur die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff zu vermitteln. Platinmohr und Platinschwamm verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit, sie können sie aber, ersterer durch Reinigung mit Salpetersäure und letzterer durch Ausglühen, wieder erlangen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Platin gehört zu den sehr seltenen Metallen. Es findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt vor. Es stellt meist kleine stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von der Grösse eines Taubeneies und darüber, und von einem Gewichte von 10 bis 20 Pfund aufgefunden. Die Hauptplatinlager sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika (Californien und Brasilien namentlich), ferner auf Borneo und Domingo. In den Platinsandlagern findet es sich gewöhnlich auch noch von Gold, Silber und anderen Mineralien, wie Chromeisen, Titaneisen, begleitet.

Der Goldsand der Flüsse, auch Europas, ist ebenfalls meist platinhaltig; auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (vergleiche Seite 657) ist platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Platingehalt der Platinerze schwankt zwischen 73 bis 86 Proc.

Gewinnung.

Gewinnung. Man konnte das Platin bis vor Kurzem nur auf nassem Wege, von den selbes begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze wurden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückblieb, während das Platin in Lösung ging. Die gesättigte Platinlösung wurde mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wurde. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterliess geglüht, das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wurde unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengepresst und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern in compactes Platin verwandelt. Gegenwärtig aber wird es aus den Platinerzen

auf trockenem Wege nach übrigens ziemlich umständlichen Methoden abgeschieden, und dabei in einem Zustande der Reinheit erhalten, der für die gewöhnlichen Anwendungen dieses Metalls ein genügender ist. Es wird nun in grossen Massen geschmolzen (man hat durch Schmelzen Platinbarren von 100 Kilogr. Gewicht hergestellt) und die Platingeräthe können durch Formenguss erhalten werden.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während H. St. Claire-Déville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen, und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben. Geschichtliches.

Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht und konnte in seiner Anwendung, wegen seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, von den stärksten einfachen Säuren nicht angegriffen zu werden, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalls halber wurden in Russland daraus Münzen geprägt, und es wird noch gegenwärtig zu Schmuck- und Galanteriewaaren verarbeitet. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (vergl. S. 104). Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers. Zu chemischen Geräthen wird es vorzugsweise in Paris, London und Hanau verarbeitet. Zu den bekanntesten Fabriken gehören die von Desmoutis et Chapuis in Paris, Matthey in London und Heräus in Hanau. Anwendungen des Platins.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt: ein Oxydul und ein Oxyd. Keines von ihnen kann aber auf directem Wege erhalten werden.

Sie sind ebenso wie ihre Verbindungen in der Hitze und durch reducirende Agentien leicht zersetzbar.

Platinoxydul: PtO oder PtΘ. Graues bis dunkelviolettes Pulver. Sein Hydroxyd: $PtHO_2$ oder $PtH_2\Theta_2$, ist schwarz, in Kali mit brauner Farbe löslich. Mit Säuren die Platinoxydulsalze bildend, die noch wenig studirt sind. Beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt. Platinoxydul und Platinoxydulsalze.

Man erhält es durch Reduction des Platinchlorürs durch Kali, seine Salze durch Auflösen des Hydroxyds in den betreffenden Säuren.

Platinoxyd und Platinoxydsalze.

Platinoxyd: PtO_2 oder $Pt\Theta_2$. Schwarzes Pulver. Das Platinhydroxyd: PtH_2O_4 oder $PtH_4\Theta_4$, rostfarben und dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Bildet mit Säuren die Platinoxydsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin, in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxyd stellt man durch Glühen des Platinhydroxyds dar; dieses erhält man durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds durch Kali. Die Platinoxydulsalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren, mittelst doppelter Affinität dargestellt.

Die Verbindungen des Platins mit Sauerstoff bieten wenig Interesse dar und sind auch wohl wenig studirt. Die Veränderung, welche Platingefässe durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in Rothglühhitze erleiden, rührt von einer oberflächlichen Bildung von Oxyd her.

Haloidsalze des Platins.

Die Verbindungen des Platins mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Platinchlorür,

Platinchlorür: $PtCl$ oder $PtCl_2$. Dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und Platin und giebt, in Kali gelöst und mit Alkohol vermischt, Platinmohr. Wird durch Königswasser in Platinchlorid verwandelt. Mit Kohlenoxyd verbindet es sich direct in drei Verhältnissen:

verbindet sich mit Kohlenoxyd.

$C_2O_2, PtCl$ oder $\bar{C}\Theta, PtCl_2$, goldgelbe, bei 195° schmelzende, bei 250° sublimirende Nadeln;

$2(C_2O_2), PtCl$ oder $2\bar{C}\Theta, PtCl_2$, blassgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln;

$3(C_2O_2)\,4PtCl$ oder $3\bar{C}\Theta, Pt_2Cl_4$, fester orangegelber, bei 130° schmelzender, bei 250° in $\bar{C}\Theta, PtCl_2$ übergehender Körper.

Diese Verbindungen können als Monocarbonylplatinchlorür, Dicarbonylplatinchlorür und Sesquicarbonylplatinchlorür bezeichnet werden.

Man erhält Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorides.

Platinchlorid: $PtCl_2$ oder $PtCl_4$. Zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt, zerfällt es in Chlor und Platin. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich zur Verbindung $PtCl_2, HCl + 6$ aq. oder $PtCl_4, 2HCl + 6H_2\Theta$; die braunrothen prismatischen Krystalle, welche man beim Verdunsten der Platinchloridlösungen erhält, sind diese Verbindung. Der Zusammensetzung des Chlorides entsprechend, erscheint das Platin als vierwerthiges Element. Platinchlorid.

Man erhält Platinchlorid durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Die Auflösung des Platinchlorids ist die in den Laboratorien zur Nachweisung und Bestimmung des Kalis und Ammoniaks angewendete Platinlösung.

Verbindungen des Chlorplatins mit anderen Chlormetallen. — Chlorplatin-Doppelsalze.

Platinchlorür und Platinchlorid vereinigen sich leicht mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorkalium, Chlorrubidium, Chlorcaesium, Chlornatrium und Chlorammonium zu Doppelverbindungen, von denen die des Platinchlorids mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium eine besondere Erwähnung verdienen.

Kaliumplatinchlorid: $PtCl_2, KCl$ oder $PtCl_4, 2KCl$. Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz eines Kaliumsalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskope sich aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. Ist in Wasser, wenngleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedient man sich des Platinchlorids zur Nachweisung des Kalis. Wenn aber die Kalilösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit Platinchlorid versetzten Kalilösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kali als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück. Diese Verhältnisse benutzt man zur quantitativen Bestimmung des Kalis. Kaliumplatinchlorid.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres.

Natriumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid: $PtCl_2, NaCl + 6$ aq. oder $PtCl_4, 2NaCl + 6H_2\Theta$, ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dies Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak: $PtCl_2, NH_4Cl$ oder $PtCl_4, 2NH_4Cl$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniaksalze, als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Glühen hinterlässt es Platin als sogenannten Platinschwamm; es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung, der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Man benutzt das Verhalten der Ammoniaksalze gegen Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks.

Platinbasen.

Platinbasen. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren, die grösste Analogie mit Ammoniak zeigen. Ueber ihre Constitution sind die Ansichten unter den Chemikern noch sehr getheilt. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung in blassgelben Krystallen ab, deren empirische Formel

$$N_2H_6PtCl \text{ oder } N_4H_{12}PtCl_2$$

ist. Man hat sie chlorwasserstoffsaures Diplatosamin genannt. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und Diplatosamin: $N_2H_7PtO_2$ oder $N_4H_{14}Pt\Theta_2$.

Diplatosamin ist eine starke, dem Ammoniak höchst ähnliche Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze.

Wird es erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin, NH_3PtO oder $N_2H_6Pt\Theta$, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Platin und Schwefel. Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich PtS oder PtS **Platinsulfür** und PtS_2 oder PtS_2 **Platinsulfid.** Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Platin und Schwefel.

Legirungen des Platins. Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platingefässen Metalle, oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Eine Legirung von Platin und Rhodium ist sehr geschmeidig, höchst strengflüssig und wird von Königswasser nicht angegriffen; sie eignet sich daher sehr zur Anfertigung chemischer Geräthschaften.

Platinlegirungen.

Palladium.

Symb. Pd. Verbindungsgewicht = 53·5. Atomgewicht Pd^{IV} = 107.
Specif. Gewicht 11·4.

Dem Platin in Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnliches Metall. Wie dieses sehr strengflüssig, doch unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an.

Eigenschaften.

In Bezug auf die Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe, doch ist es noch leichter oxydirbar. Es löst sich in Salpetersäure auf, in Jodwasserstoffsäure und in Königswasser. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium gegen Wasserstoffgas. Lässt man das zum Glühen erhitzte Metall im Wasserstoffgasstrome erkalten, so absorbirt es beträchtliche Mengen des Gases, ebenso aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es mit Wasserstoff *in statu nascendi* in Berührung kommt.

Merkwürdiges Verhalten des Palladiums gegen Wasserstoff.

Palladiumschwamm absorbirt sein 686faches Volumen Wasserstoffgas, aber weder Sauerstoff- noch Stickgas. Solcher Palladiumschwamm wirkt wie Wasserstoff *in statu nascendi.* Wird ein Palladiumblech oder ein Palladiumdraht als negative Elektrode einer Batterie benutzt, mit welcher durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser elektrolysirt wird, so zeigt sich gar keine Wasserstoffentwickelung, während sich am positiven Pole reichlich Sauerstoff entwickelt; dabei erleidet das Palladium bedeutende Volumensvergrösserung. So mit Wasserstoff beladenes Palladium giebt an das Vacuum kein Wasserstoffgas ab, und zeigt überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Spannung; wird es dagegen auf 100° erwärmt, so giebt es sein 300faches Volumen Wasserstoff aus. Zuweilen jedoch wird es an der Luft von selbst plötzlich heiss und verliert sein Wasserstoffgas

durch Oxydation. Benutzt man solches mit Wasserstoff beladenes Platinblech als positive Elektrode, so verliert es seinen Wasserstoff ebenfalls vollständig, indem sich Wasser bildet.

Das beträchtlichste Vermögen, Wasserstoff zu absorbiren, zeigt jenes Palladium, welches aus seiner Chloridlösung durch Elektrolyse in compacter Form abgeschieden wird. Dieses Palladium auf 100° im Wasserstoffgasstrome erhitzt, absorbirt sein 982faches Volum Wasserstoffgas.

Platin verhält sich gegen Wasserstoff ähnlich, doch ist sein Absorptionsvermögen für letzteres Gas ein viel geringeres.

Vorkommen.

Vorkommen. Steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bis jetzt nur bei Tilkerode im Harze mit Gold und Selenblei gefunden worden.

Gewinnung.

Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird aus dem Golderze Brasiliens gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt, später von H. St. Claire-Déville und Debray mit Bezug auf seine Schmelzbarkeit und Gewinnung näher studirt. Sein merkwürdiges Verhalten zu Wasserstoffgas hat uns Th. Graham kennen gelehrt.

Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich.

Seine Oxyde sind:

$$PdO \text{ oder } Pd\Theta = \text{Palladiumoxydul},$$
$$PdO_2 \text{ „ } Pd\Theta_2 = \text{Palladiumoxyd}.$$

Beide für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

Palladiumoxydul ist eine schwarze, metallglänzende Masse; verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyd, mit Säuren zu den Palladiumoxydulsalzen. Sie sind braun oder roth gefärbt, ebenso ihre Auflösungen; aus letzteren wird das Palladium leicht reducirt. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird als Reagens auf Jodmetalle, aus welchen es schwarzes Palladiumjodür fällt, angewendet.

Palladiumoxyd.

Palladiumoxyd ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladium und Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional:

$$PdCl \text{ oder } PdCl_2 = \text{Palladiumchlorür},$$
$$PdCl_2 \text{ „ } PdCl_4 = \text{Palladiumchlorid}.$$

Das **Chlorid** erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das **Chlorür** durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids; Chlorür und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen, zu Doppelverbindungen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid). Nach der Zusammensetzung seines Chlorides und seines Oxydes erscheint das Palladium, sowie das ihm auch sonst so sehr ähnliche Platin als vierwerthiges Metall.

Palladiumchlorür ist ein empfindliches Reagens auf Leuchtgas.

Palladiumchlorür ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Leuchtgas; mit Palladiumchlorür getränkte Leinwandstreifen in einen Luftraum gebracht, der nur geringe Mengen von Leuchtgas enthält, färben sich braun bis schwarz in Folge der Reduction des Chlorürs. Aehnlich wie Leuchtgas wirken Kohlenoxydgas, Grubengas, ölbildendes Gas und Wasserstoffgas.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen den Platinbasen analoge basische Verbindungen: die Palladamine.

Palladiumhydrür.

Palladiumhydrür. Wasserstoffpalladium. Unter diesen Bezeichnungen versteht man die hypothetische Verbindung des Palladiums mit verdichtetem Wasserstoff: einem höchst flüchtigen Metalle, demnach eine Legirung von Palladium mit Hydrogenium (nach Graham eben jenes höchst flüchtige Metall). In der That ist das Verhalten des mit Wasserstoff beladenen Palladiums das einer Legirung. Wasserstoffpalladium zeigt noch Farbe und Glanz des Palladiums, seine Zähigkeit ist wenig verringert, seine elektrische Leitungsfähigkeit ist vermindert, ebenso seine Dichtigkeit, dagegen ist es deutlich magnetisch. Palladiumhydrür fällt aus Quecksilberchloridlösung Quecksilber und Quecksilberchlorür ohne Wasserstoffentwickelung, verbindet sich mit Chlor und Jod im Dunkeln, reducirt Eisenoxydsalze und führt Ferridcyankalium in Ferrocyankalium über. Die Legirungen des Palladiums mit Platin, Gold und Silber verhalten sich dem Wasserstoff gegenüber ähnlich, wie das Palladium selbst.

Graham zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das im Wasserstoffpalladium enthaltene „Hydrogenium" ein weisses magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem elektrischem Leitungsvermögen und dem ungefähren specif. Gew. 0·733 sei, und nach dem chemischen Verhalten des Wasserstoffpalladiums wohl die active, dem Ozon vergleichbare Form des Wasserstoffs darstelle. Die Legirung wäre aus annähernd gleichen Verbindungsgewichten der Bestandtheile zusammengesetzt.

Iridium.

Symb. Ir. Verbindungsgewicht = 98·7. Atomgewicht Ir^{IV} = 197·4.
Specif. Gewicht 21·13.

Eigenschaften.

Graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver, oder zusammengesinterte Masse. Ist sehr strengflüssig und kann nur mittelst des Deville'schen Gebläses, auch da nur schwierig, geschmolzen werden. Geschmolzen dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiss, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rothgluth etwas hämmerbar.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Das Iridium ist stets Begleiter des Platins in den Platinerzen, findet sich ferner mit Osmium legirt, als Osmium-Iridium in zinnweissen, metallglänzenden Körnern, endlich als gediegenes, aber immer platinhaltiges Iridium in tesseralen Krystallen oder Körnern von dem specif. Gewichte 23. Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und es ist das in den Handel gebrachte Platin meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Proc. Iridiumgehalt noch hämmerbar und von grosser Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft werden auch nach dem Gutachten der Pariser Meter-Commission die dem Urmeter nachgebildeten Eichmaasse aus einer aus 90 Thln. Platin und 10 Thln. Iridium bestehenden Legirung hergestellt.

Das natürlich vorkommende unreine Iridium ist der schwerste Körper.

Das natürlich vorkommende platinhaltige unreine Iridium ist der schwerste aller bekannten Körper.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen.

Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen des Iridiums.

Verbindungen des Iridiums.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt, und bieten auch für den Zweck dieses Lehrbuches kein Interesse dar.

Die Oxyde des Iridiums sind: IrO oder IrΘ Iridiumoxydul, Ir_2O_3 oder $Ir_2Θ_3$; Iridiumsesquioxyd, und IrO_2 oder $IrΘ_2$ Iridiumoxyd.

Die Chlorverbindungen sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die Lösungen seiner Verbindungen sind schwarzbraun oder dunkelpurpurroth.

Aus den Lösungen des Chloriridiums fällt Salmiak Iridiumplatinchlorid als dunkelrothen Niederschlag.

Ruthenium und Rhodium.

Symb. Ru u. Rh. Verbindungsgewicht = 52·2 u. 52·2. Atomgewicht Ru^{IV} = 104·4, Rh = 104·4. Specif. Gewicht vom Ruthenium 11 bis 11·4, vom Rhodium 12·1.

Das 1843 von Claus entdeckte **Ruthenium** ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat zahlreiche Oxyde: RuO oder $Ru\Theta$; Ru_2O_3 oder $Ru_2\Theta_3$; RuO_2 oder $Ru\Theta_2$; RuO_3 oder $Ru\Theta_3$, endlich RuO_4 oder $Ru\Theta_4$, welche als Oxydul, Sesquioxyd, Oxyd, Rutheniumsäure und Ueberrutheniumsäure bezeichnet werden. Ruthenium

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Chlorür, $RuCl$ oder $RuCl_2$, ein Sesquichlorid, Ru_2Cl_3 oder $RuCl_3$, und ein Chlorid, $RuCl_2$ oder $RuCl_4$.

Kommt in den Platinerzen vor.

Rhodium, 1804 von Wollaston entdeckt, ist dem Platin in vielen Beziehungen ähnlich, es ist aber strengflüssiger als dieses, etwas weniger weiss als Silber, vollkommen metallglänzend und ebenso dehnbar und hämmerbar wie Silber. In Säuren und Königswasser ist es unlöslich, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft. Rhodium.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar. Es sind vier Oxyde: ein Oxydul, ein Sesquioxyd, ein Oxyd, welche den entsprechenden Oxyden des Rutheniums proportional zusammengesetzt sind, und eine Rhodiumsäure, RhO_3 oder $Rh\Theta_3$, sowie ein Rhodiumchlorür, $RhCl$ oder $RhCl_2$ und ein Sesquichlorür, Rh_2Cl_3 oder $RhCl_3$ dargestellt.

Eine Legirung des Platins mit Rhodium, mit etwa 30 Proc. des letzteren wurde zur Anfertigung von chemischen Gefässen empfohlen.

Osmium.

Symb. Os. Verbindungsgewicht = 99·7. Atomgewicht Θs^{IV} = 199·4.
Specif. Gewicht 21·4.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch-glänzende poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist vollkommen unschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäure, ein sehr flüchtiger Körper von charakteristischem Geruch. Auch von Salpetersäure, sowie von Königswasser wird es zu Osmiumsäure oxydirt. Eigenschaften.

Es ist ein steter Begleiter des Platins, kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor, wird aus diesem oder den Platinrückständen gewonnen und wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen.

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth: Osmiumoxydul, OsO oder ϴsϴ, Osmiumoxyd, OsO_2 oder $ϴsϴ_2$, osmige Säure, OsO_3 oder $ϴsϴ_3$, und Osmiumsäure (auch Ueberosmiumsäure genannt) OsO_4 oder $ϴsϴ_4$.

Osmiumsäure.

Osmiumsäure, OsO_4 oder $ϴsϴ_4$, durch Verbrennen des Metalls im Sauerstoffgase, oder durch Auflösen desselben in Königswasser und Verdunsten der Lösung dargestellt, bildet farblose, glänzende Nadeln, die erhitzt schmelzen und sich verflüchtigen. Sie besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch, und greift die Respirationsorgane sowie die Augen heftig an. In Wasser ist sie löslich, aus ihrer Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder. Sie findet gegenwärtig als mikroskopisches Reagens in der Histiologie vielfache Anwendung.

Das Osmium bildet ferner mit Chlor dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

Die Metalle Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium und Palladium, welche das Platin in seinen Erzen stets begleiten und ihm sehr ähnlich sind, werden gewöhnlich unter der Bezeichnung Platinmetalle oder Platinerzmetalle zusammengefasst. Sie bilden eine natürliche Gruppe, welche als solche in zwei Abtheilungen zerfällt und zwar in

Platin	Palladium
Iridium	Rhodium
Osmium	Ruthenium

Die Glieder der ersten Gruppe Pt, Ir, ϴs haben annähernd gleiches Atomgewicht 197·4, 197·4, 199·4 und annähernd gleiches specifisches Gewicht 21·5, 21·15, 21·4.

Ebenso die Glieder der zweiten Abtheilung: Pd, Rh, Ru. Atomgewicht 107, 104·4, 104·4. Specif. Gewicht 11·4, 11·1, 12·1.

Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht eins der anderen Abtheilung, welches ihm in chemischer Beziehung analog ist.

Sämmtliche Metalle der Gruppe, mit Ausnahme des Rhodiums, dessen Valenz controvers ist (einige Ckemiker halten es für zweiwerthig, nach der Zusammensetzung des Chlorürs), erscheinen nach der Zusammensetzung ihrer Chloride als vierwerthig.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

B.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

T.

U.

Werthigkeitstabelle 416.